Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

LEHRBUCH

der

CHEMIE

von

J. Jacob Berzelius.

Aus dem Schwedischen übersetzt

von

F. Wöhler.

Dritter Band, in zwei Abtheilungen.

Mit einer Kupfertafel.

DRESDEN,
in der Arnoldischen Buchhandlung.

1827.

Digitized by Google

LEHRBUCH

der

CHEMIE

von

J. Jacob Berzelius.

Aus dem Schwedischen übersetzt

von

F. Wöhler.

Dritten Bandes erste Abtheilung.

Mit einer Kupfertafel.

DRESDEN,
in der Arnoldischen Buchhandlung.

1827.

Digitized by Google

HARVARD MEDICAL LIBRARY
IN THE
FRANCIS A. COUNTWAY
LIBRARY OF MEDICINE

Digitized by Google

Inhalt.

Dritten Bandes erste Abtheilung.

Seite

Kurze Uebersicht der allgemeinen Erscheinungen der chemischen Verwandtschaft. 3

Versuch der Theorie von den chemischen Erscheinungen, d. h. Versuch einer theoretischen Ansicht von den chemischen Proportionen und dem chemischen Einflusse der Elektricität in der unorganischen Natur. 16

I. Geschichte der Entwickelung der Lehre von den chemischen Proportionen. 16

II. Ueberblick der Theorie von den chemischen Proportionen und ihrer Ursache. 28

III. Entwickelung der elektrochemischen Theorie, so wie sie aus der bisher gesammelten Erfahrung zu folgen scheint. 49

IV. Ueber die Bestimmung der relativen Anzahl von einfachen Atomen in chemischen Verbindungen. 87

V. Ueber die Art, die relativen Gewichte der einfachen Atome zu bestimmen und mit einander vergleichbar zu machen. 102

VI. Ueber die Art, durch Formeln die Zusammensetzung der Körper auszudrücken, sowohl hinsichtlich ihrer Elemente, als auch hinsichtlich der Anzahl ihrer Atome. 107

VII. Ueber das Gewicht der Atome der einfachen Körper. 112

Organische Chemie im Allgemeinen. 135

Unterschied zwischen der todten und lebenden Natur. 136

Verbindungsart der Elemente in der organischen Natur. 138

Veränderung im ursprünglichen elektrischen Zustand der Elemente. 142

Digitized by Google

Seite

Verbindungen von einfachen Körpern nach Art der organischen Natur, künstlich dargestellt. 146
Was die Chemie in der organischen Natur lehrt. 147
Zerlegung organischer Stoffe in ihre entfernteren Bestandtheile. 147
Bestimmung der Atomen-Anzahl. 149
Vollkommene Isolirung der organ. Stoffe vor der Analyse. 151
Befreiung derselben von Wasser. 152
Bestimmung der Sättigungscapacität. 154
Verbrennung organischer Oxyde. 157
Thénard's und Gay-Lussac's Methode durch rasche Verbrennung vermittelst chlorsauren Kali's. 158
Meine Methode durch langsame und progressive Verbrennung vermittelst chlorsauren Kali's. 161
Anwendung des Kupferoxyds, statt des chlors. Kali's. 166
Prout's Methode. 167
Bereitung des Kupferoxyds zu diesem Endzweck. 168
Feuchtigkeit im Kupferoxyd. 169
Vermeidung des Verlustes an Gas, welches im Apparate zurückbleibt. 169
Th. de Saussure's Methode, in Sauerstoffgas zu verbrennen. 172
Analysen von Stoffen, deren Sättigungscapacität unbekannt ist. 174
Eintheilung der organischen Körper. 174

Pflanzen-Chemie. 176

Unser Wissen in der Pflanzenphysiologie sehr unvollkommen. 176
Keimen. 178
Generation aus Saamen und Generatio aequivoca. 178
Cicatrix. Radicula. Plumula. Cotyledon. 180
Bedingungen des Keimens. 180
Innerer Verlauf desselben. 181
Wirkung des Wassers, der Luft und des Lichts dabei. 182
Die Wurzel geht nach unten, die Pflanze nach oben. 184
Herzblätter. 185
Das Wachsen und die Erscheinungen der Wirkungen der Pflanzen auf Erde, Wasser und Luft. 186
Mark. Holz. Splint. Rinde. 186
Aeste. Blätter. Blüthen. 187
Ernährung der Pflanzen. 188
Absorbtion durch die Wurzel. 188
Wirkung verschiedener, von der Wurzel aufgenommener Stoffe. 189
Die Wurzeln wählen dabei die Stoffe aus. 190
Wirkung der unorganischen Bestandtheile der Erde. 192
Wirkung der Luft auf die Wurzeln. 192
Der Saft und seine Bewegung. 193

Digitized by Google

	Seite
Verrichtung der Blätter.	197
Abdunstung derselben.	197
Wirkung derselben auf die Luft.	198
Concentration des Saftes u. Aufbewahrung im Winter.	204
Mitwirkung des Lichts auf die grüne Farbe d. Pflanzen.	206
Absorbtionsvermögen der Blätter.	207
Chemischer Einfluſs der Blüthen auf die Luft.	207
Wärme bei den Geschlechtsverrichtungen der Pflanzen.	207
Wirkung der Früchte auf die Luft.	209
Quelle des Wasserstoffs in den Pflanzen.	210
Absorbtion aus dem Humus.	211
Wärmeentwickelung bei der Vegetation.	212
Bewegung und Aufhören der Pflanzen.	213
Nähere Bestandtheile der Pflanzen.	214
1. Klasse. Pflanzensäuren.	216
Chinasäure.	217
Brenzliche Chinasäure.	220
Mekonsäure.	221
Lactucasäure.	224
Senfsäure.	225
Schwammsäure.	228
Boletsäure.	229
Igasursäure.	231
Stocklacksäure.	232
Gallertsäure.	233
Kramersäure.	236
2. Klasse. Vegetabilische Salzbasen.	238
Allgemeine Eigenschaften und Verhältnisse derselben.	238
Morphin.	243
Narcotin.	254
Strychnin.	257
Brucin.	264
Chinin und Cinchonin.	268
Chinin.	271
Cinchonin.	275
Veratrin.	279
Emetin.	281
Tabelle über die Zusammensetzung und Sättigungscapacität der vorhergehenden Basen.	285
Delphinin.	286
Solanin.	287
Vegetabilische Salzbasen, die noch zu wenig untersucht sind, als dafs sie mit Sicherheit als solche anzunehmen wären.	288
Picrotoxin.	288
Daphnin.	291
Digitalin	292
Jalappin.	292
Parillin und Smilacin.	293
Rhabarbarin.	293

Digitized by Google

	Seite
3. Klasse. Indifferente Pflanzenstoffe.	294
A. Pflanzenstoffe, welche in einer grofsen Anzahl Pflanzen von verschiedener Art vorkommen, und als die allgemeinen näheren Bestandtheile des Pflanzenreichs betrachtet werden können.	
1. Stärke.	296
a) Gewöhnliche Stärke.	297
b) Inulin.	308
c) Moosstärke.	310
2. Gummi und Pflanzenschleim.	314
A. Gummi.	315
Natürliche Gummiarten.	
a) Arabisches Gummi.	318
b) Kirschgummi.	320
Künstliche Gummiarten	
a) Gummi von gerösteter Stärke.	320
b) Gummi von der freiwilligen Zersetzung des Stärkekleisters.	321
c) Gummi durch Behandlung von Leinen, Holz, Stärke oder arabischem Gummi mit Schwefelsäure.	321
B. Pflanzenschleim.	322
a) Traganthgummi.	323
b) Pflaumengummi.	324
c) Leinsaamenschleim.	324
d) Quittenschleim.	324
e) Salep.	324
f) Ringelblumenschleim.	325
3. Zucker.	326
A. Rohrzucker.	326
a) Aus dem Zuckerrohr.	327
b) Aus Ahorn.	328
c) Aus Runkelrüben.	329
Raffination des Rohzuckers.	331
Krystallisirter Rohrzucker	336
Nichtkrystallisirender oder Syrup.	338
Chemische Eigenschaften des Rohrzuckers.	339
B. Traubenzucker.	344
a) Aus Weintrauben.	345
b) Aus Stärke mit Schwefelsäure.	345
c) Aus Holz, Leinen u. dergl. mit Schwefelsäure.	347
d) Aus Honig.	348
C. Mannazucker.	353
D. Schwammzucker	355
E. Süfsholzzucker.	356
a) Von Glycyrrhiza glabra.	357
b) Von Abrus praecatorius.	360
Der süfse Stoff in Polypodium vulgare.	361

Digitized by Google

Seite

4. Pflanzenleim und Pflanzeneiweifs. 362
1. Pflanzenleim u. Pflanzeneiweifs aus Waizen. 365
2. — — aus Roggen. 375
3. — — aus Gerste. 376
4. — — aus Hülsenfrüchten. 377
5. Pflanzeneiweifs aus emulsionbildenden Saamen. 379
6. — aus der Milch des Kuhbaums. 380
7. — aus ausgepreſsten Pflanzensäften. 381
5. Pollenin. 383
6. Fette Oele. 384
Allgemeine Eigenschaften derselben. 385
α) Trocknende Oele.
Leinöl 396
Wallnuſsöl. 397
Hanföl. 398
Mohnöl. 398
Ricinusöl. 398
Crotonöl. 399
β) Nicht trocknende Oele.
Mandelöl. 400
Baumöl. 400
Rüböl. 402
Kolsaöl. 403
Senföl. 403
γ) Feste Oele.
Cacaobutter. 404
Palmöl. 404
Pineytalg. 404
Muskatbutter. 404
Lorbeeröl. 406
Gewöhnliches Wachs. 407
Myrthenwachs. 410
Palmwachs. 411
Wachs aus der Milch des Kuhbaums. 411
Wachs aus grünen Stengeln und Blättern (Chlorophyll, Blattgrün). 411
Seifenbildungsprozeſs und seine Producte. 412
A. Eigentliche fette Säuren, d. h. solche, welche bei der Destillation mit Wasser nicht mit übergehen.
α) Talgsäure. 421
Talgsaure Salze. 424
β) Margarinsäure. 429
Margarinsaure Salze. 431
γ) Oelsäure. 433
Oelsaure Salze. 438
δ) Fette Säuren aus Ricinusöl. 441
B. Durch den Seifenbildungsprozeſs erzeugte flüchtige Säuren. 444
α) Sabadillsäure. 445
β) Crotonsäure. 445

Digitized by Google

Seite

C. Oelzucker. 447
D. Seife. 448
1. Grüne Seife. 449
2. Harte Seife. 451
3. Bleipflaster und unauflösliche Seifen. 455
7. Flüchtige Oele. 458
A. Nicht sauerstoffhaltige flüchtige Oele.
Terpenthinöl. 471
Citronenöl. 478
Bergamottöl. 480
Stearopten des Rosenöls. 480
B. Sauerstoffhaltige flüchtige Oele. 480
a) Aromatische Oele.
Anisöl. 481
Cajeputöl. 482
Dillöl. 482
Wachholderöl. 482
Fenchelöl. 483
Fuselöle. 483
Hollunderblüthöl. 485
Hyssopöl. 485
Calmusöl. 486
Camillenöl. 486
Zimmetöl. 486
Krausemünzöl. 488
Kümmelöl. 488
Lavendelöl. 488
Wermuthöl. 489
Muskatnufsöl. 489
Nelkenöl. 490
Neroliöl. 491
Pfefferöl. 491
Pfeffermünzöl. 491
Petersilienöl. 492
Reinfarrenöl. 492
Rosenöl. 492
Rosenholzöl. 494
Rosmarinöl. 494
Safranöl. 494
Sassafrasöl. 495
Sevenbaumöl. 495
Thymianöl. 495
Tonka-Stearopten. 496
b) Scharfe und blasenziehende Oele. 497
Meerrettigöl. 497
Flüchtiges Senföl. 497
Knoblauchöl. 498
Löffelkrautöl. 498
c) Blausäurehaltige giftige Oele. 499
Bittermandelöl. 499

Digitized by Google

Seite

Oele aus Vogelkirschrinde, Kirschlorbeerblättern, Kirschen und Vogelkirschkernen. 500
d) Campher. 501
Anhang zu den flüchtigen Oelen. 505
Asar. 506
Helen. 506
Betul. 507
Nicotian. 507
Anemon. 508
8. Harze. 510
1. Flüssige Harze oder natürliche Balsame.
Copaivabalsam. 515
Meccabalsam. 517
Perubalsam. 518
Flüssiger Storax. 520
Tolubalsam. 520
Terpenthin. 521
2. Trockne Harze.
Anime. 525
Benzoë. 526
Colophon. 527
Copal. 530
Drachenblut. 534
Elemi. 535
Guajakharz. 535
Gummilack. 539
Jalappenharz. 546
Ladanum. 546
Mastix. 547
Sandarach. 547
Storax. 548
Takamahak. 549
Harzfirnisse. 549
Weingeistfirnisse. 549
Terpenthinfirnisse. 551
9. Extracte und extractförmige Stoffe. 553
Absatz der Extracte. 554
A. Bittere Extracte. 561
α) Rein bittere. 561
β) Bittere Extracte. 562
Aloë. 562
Coloquinthenbitter. 564
Rhabarberbitter. 565
B. Adstringirende Extracte. Gerbstoffarten. 566
α) Gerbstoff, welcher die Eisenoxydsalze blau färbt, vorzüglich Eichengerbstoff. 569
Acide ellagique. 587
β) Gerbstoff, welcher die Eisenoxydsalze grün färbt. 588
Chinagerbstoff. 588
Catechu. 592

Digitized by Google

	Seite
Kino.	594
Tannengerbstoff.	596
C. Narcotische und giftige Extracte.	596
Belladonna-Extract.	597
Upasgift.	598
10. Skelett der Pflanzen.	600
A. Mark.	601
B. Holz. Pflanzenfaser.	602
a) Holz.	602
b) Pflanzenfaser.	606
c) Gewebe von saftigen Früchten.	608
d) Fungin.	609
C. Rinde.	610
a) Die lebende Rinde.	611
b) Die todte Rinde und Kork.	611
c) Oberhäutchen der Stengel, Blätter und Früchte.	613
Synoptische Tabelle über die Atomgewichte der einfachen Körper.	615

Digitized by Google

LEHRBUCH DER CHEMIE,

von

J. Jacob Berzelius.

Dritten Bandes erste Abtheilung.

Digitized by Google

Digitized by Google

Kurze Uebersicht

der allgemeinen Erscheinungen der chemischen Verwandtschaft.

Schon zu Anfange des ersten Theiles habe ich, bei Erwähnung der Verwandtschaften, den Leser im Allgemeinen mit unseren Kenntnissen von den Kräften, welche die Verbindungen der Körper bestimmen, bekannt zu machen gesucht; aber da die Verwandtschaftslehre nicht ohne Beispiele verstanden, und auch diese von Anfängern nicht begriffen werden können, so ist man gewöhnlich nicht eher im Stande, diese Lehre zu verstehen, als bis man sich mit einem grofsen Theile chemischer Erscheinungen auf dem Wege der Erfahrung hat bekannt machen können. Die Nothwendigkeit, bei dem Studium der Chemie etwas davon zu kennen, veranlafste mich, diese Materie nur im Anfange des Lehrbuchs kurz zu erörtern, und die Gewifsheit, nun besser verstanden zu werden, bewegt mich, die Aufmerksamkeit des Lesers hier wieder darauf zurückzuführen.

Wir können uns die chemische Verwandtschaft der Körper wie eine Begierde vorstellen, die sie, bis zur Befriedigung, unaufhörlich zu sättigen suchen. Sie streben dabei, in einer solchen Menge und in einem solchen Verhältnisse zusammenzukommen, dafs sie gesättigt werden, das will sagen, aufhören, ihre Vereinigungs-Verwandtschaft zu äufsern und in Ruhe kommen. Eine Verbindung mehrerer einfacher Stoffe, die entweder gänzlich, oder gröfstentheils aufgehört haben, Vereinigungs-Verwandtschaft zu äufsern, können wir völlig gesättigt oder indifferent nennen.

Digitized by Google

Wenn wir uns z. B. vorstellen, daſs sich Baryum, Schwefel und Sauerstoff nach und nach treffen, so verbinden sie sich mit einander, bis sie endlich in dem Verhältnisse zusammengekommen sind, daſs sie schwefelsaure Baryterde bilden, worauf die Vereinigungs-Verwandtschaft darin zur Ruhe gebracht und der Körper indifferent geworden ist. Die Aeuſserung der Vereinigungs-Verwandtschaft geht also darauf hinaus, nach einer kürzeren oder längeren Thätigkeit in Ruhe zu kommen. Stellen wir uns die einfachen Körper als auf eine Stelle zusammengebracht, und alle im Stande, ihre Verwandtschaftskraft zu äuſsern, vor, so würden diese anfangen, sich mit einander zu verbinden, und die Masse käme in eine, kürzere oder längere Zeit, fortdauernde Thätigkeit, die sich nachher mit einer ewigen Ruhe schlieſsen würde, welche von keiner Kraft gestört oder aufgehoben werden könnte. Die Masse würde jetzt durch die Cohäsionskraft ein mechanisches Aggregat indifferenter Körper sein. Von dieser Beschaffenheit ist jedoch nicht die schöne Natur, welche uns umgiebt. Auf der kleinen Stelle des Universums, die wir bewohnen, wird eine organische Natur durch einen beständigen Wechsel in der unorganischen erhalten, und wir haben gegründete Veranlassung, einen ähnlichen Gang der Dinge in dem übrigen Theil des unermeſslichen Ganzen zu vermuthen.

Die Umstände, welche die Ruhe der verbundenen Elemente unaufhörlich stören oder aufheben, sind: der Lichtstoff, der Wärmestoff und die Elektricität, in Zusammenhang mit den verschiedenen Stufen der Vereinigungs-Verwandtschaft.

In dem Folgenden werden wir erfahren, welchen Theil die Elektricität an allen Aeuſserungen chemischer Verwandtschaft zu haben scheint; aber hier setzen wir alle Muthmaſsungen über die inneren Ursachen bei Seite und bleiben nur bei der Betrachtung der Erscheinungen, die hervorgebracht werden, stehen.

Die Vereinigungs-Verwandtschaft zwischen einfachen Körpern besitzt verschiedene Grade,

Digitized by Google

sowohl bei verschiedenen Proportionen derselben Körper, als bei mehreren verschiedenen Körpern unter sich.

1. Wenn sich der Körper A mit dem Körper B in mehreren Verhältnissen, z. B. A+B, A+2B, u. s. w. verbinden kann, so geschieht es gewöhnlich, dafs in A+2B das eine B von A mit stärkerer Kraft als das andere gebunden gehalten wird, wodurch ein B von A+2B durch eine Kraft, die das andere B nicht wegzunehmen vermag, abgeschieden werden kann. Bisweilen, obgleich seltener, geschieht es, dafs A mit stärkerer Verwandtschaft 2B als 1B zurückhalten kann, so dafs A+B *mit Leichtigkeit* zersetzt wird, wenn hingegen A+2B *einer weit gröfseren zersetzenden Kraft widersteht.*

Beispiel: Das Eisen verbindet sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen, zum Oxydul und zum Oxyd; mehrere andere Metalle reduciren das Eisenoxyd zu Oxydul und nehmen die Menge Sauerstoff auf, welche letzteres zum Oxyd machte, ohne dafs sie jedoch das Oxydul zum Metall reduciren können. Das Eisen hält folglich den Sauerstoff im Oxydul mit einer stärkeren Kraft zurück, als den Sauerstoff, der hinzukömmt und das Oxydul in Oxyd verwandelt. — Im Quecksilberoxydul hält das Metall den Sauerstoff mit einer so schwachen Affinität, dafs das Oxydul sowohl im Tageslicht, als auch bei dem Erwärmen oder bei dem Reiben in der Hand, zu metallischem Quecksilber reducirt wird, da im Gegentheil die doppelte Menge Sauerstoff, welche das Metall im Oxyd aufnimmt, zu ihrer Abscheidung Glühhitze fordert. — Es ist sehr schwer, das Zinnoxyd auf gewöhnliche Art zu Metall zu reduciren, aber das Oxydul wird sehr leicht wieder hergestellt.

2. Wenn zwei Körper, A und B, zu einem dritten, C, eine Verwandtschaft von ungleicher Stärke besitzen und der Unterschied in ihrer Verwandtschaft so beschaffen ist, dafs A gerade eine doppelt so grofse Verwandtschaft hat als B, so entsteht (unter Voraussetzung einer gleichförmigen Berührung zwischen allen dreien, und dafs

Digitized by Google

A und B gerade in der Menge vorhanden sind, die nöthig wäre, um jede für sich von C gesättigt zu werden) eine Theilung von C zwischen A und B, wobei $\frac{2}{3}$ von A und $\frac{1}{3}$ von B mit C gesättigt werden; und in dem rückständigen, ungesättigten Theile eines jeden, d. i. $\frac{1}{3}$ von A und $\frac{2}{3}$ von B, ist die Summe der Menge der Masse und die Gröfse des Verwandtschaftsgrades zusammengenommen, in beiden gleich, sie können also als zwei Kräfte, die einander das Gleichgewicht halten, angesehen werden. Da die Wirkung einer solchen schwächeren Affinität von einer anwesenden gröfseren Menge des schwächeren Körpers unterstützt wird, so sagt man, dafs dieser durch seine chemische Masse wirke. Waren die Quantitäten von A und B nicht in dem angeführten Verhältnifs zu C, sondern in einem anderen, aber von beiden zusammengenommen gröfser als es zur Sättigung von C nöthig ist, so bleibt eine so grofse Menge von einer jeden ungesättigt, dafs die Verwandtschaftszahl eines jeden, mit seiner anwesenden Masse verbunden, eine gleiche Summe giebt; z. B. wenn von A blofs die halbe Quantität sich vorfindet, die nöthig ist, um C zu sättigen, aber von B die ganze Quantität, so theilt sich C unter sie auf die Art, dafs $\frac{1}{3}$ einer jeden der da befindlichen Quantitäten A und B ungesättigt bleibt und $\frac{2}{3}$ von jeder gesättigt wird. Dieſs heifst mit wenigen Worten: Wenn zwei Körper, A und B, mit verschieden kräftiger Verwandtschaft streben, sich mit einer zur Sättigung beider unzulänglichen Menge eines dritten Körpers, C, zu verbinden, so theilt sich C zwischen diese in einem zusammengesetzten Verhältnifs von ihrem ursprünglichen Verwandtschaftsgrade und von ihrer anwesenden Quantität.

So richtig diese Regel an sich ist, so trifft sie doch nie im buchstäblichen Sinn in der Natur ein, weil dazu nöthig wäre, was in der Wirklichkeit selten oder nie geschieht, dafs die drei Körper A, B und C bei derselben Temperatur gleich leichtflüssig, gleich flüchtig, gleich

Digitized by Google

auflöslich oder gleich mit einander mischbar sein müſsten, und daſs die neuen Verbindungen, welche von ihnen hervorgebracht werden, dieselbe Leichtflüssigkeit, Flüchtigkeit, Auflöslichkeit und Mischbarkeit unter sich und mit ihren einfachen Bestandtheilen hätten; da aber dieses nicht der Fall ist, sondern da einer von diesen flüchtiger ist oder eine gröſsere Neigung hat, eine feste Form anzunehmen, als ein anderer, so entsteht dadurch auf der einen oder der anderen Seite eine neue Kraft, welche das Gleichgewicht der streitigen Verwandtschaftsgrade stört, und welche in Zahlen muſs bestimmt werden können, um die Veränderung des Resultats durch die Dazwischenkunft der neuen Kraft berechnen zu können. Es ist *möglich*, daſs unsere Nachkommen Data zu solchen Berechnungen entdecken; wir vermissen sie bisher gänzlich. Wir haben keine Mittel zu einer sicheren Vergleichung zwischen den Affinitätsstufen, denn die Berechnung, die man einst für gegründet ansah, daſs wenn eine gröſsere Quantität eines Körpers nöthig sei, um einen anderen zu sättigen, dieser gegen den erstern einen um so gröſseren Verwandtschaftsgrad besitze, trifft gar nicht ein, weil z. B. eine beinahe gleiche Menge Sauerstoff nöthig ist, um 100 Th. Eisen in Eisenoxydul zu verwandeln, als 100 Th. Natrium in Alkali umzuändern, und doch hat der Sauerstoff eine unendlich vielmal gröſsere Verwandtschaft zum letzteren als zum ersteren.

3. Wenn zwei Körper, A und B, beide zu einem dritten, C, Verwandtschaft haben, aber A zugleich zu B Verwandtschaft hat, so hat in den meisten Fällen AC Verwandtschaft zu BC, und es entsteht dabei nach den ungleichen Mengen, in welchen A, B und C anwesend sind, entweder nur eine Verbindung von AC mit BC, oder dieselbe Verbindung mit AB, AC oder BC gemengt. Z. B., wenn Schwefel, Blei und Sauerstoff sich treffen, so bildet sich, wenn die Menge des Sauerstoffs hinreichend war, schwefelsaures Bleioxyd; in einem anderen Fall entsteht ein Gemenge von schweflichtsaurem oder schwefelsaurem Bleioxyd mit Schwefelblei, u. s. w.

Digitized by Google

4 Wenn eine Verbindung, AB, eine andere, CD, trifft, und wenn A mit D und C mit B verbunden werden kann, und A und D die stärksten Verwandtschaften haben, so wechseln die Bestandtheile dieser beiden Verbindungen auf die Art um, dafs die beiden stärkeren, A und D, AD hervorbringen, und die schwächeren, C und B, sich zu CB verbinden. Waren im Gegentheil A und B die stärksten, so geschieht keine Auswechselung. Beispiel: Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer Auflösung von Chlornatrium gemischt wird, so verschwindet die schöne blaue Farbe des schwefelsauren Kupferoxyds, und das Gemenge nimmt eine grüne an, die dem Kupferchlorid angehört. Hier haben also die zwei stärksten Körper, die Schwefelsäure und die alkalische Basis, sich zu schwefelsaurem Natron verbunden, und die zwei schwächeren, das Chlor und das Kupfer, zu Kupferchlorid. Jedoch, so lange sie sich noch in der Auflösung befinden, geschieht keine vollständige Zersetzung, sondern es entsteht noch lange vorher eine Art von Gleichgewicht, so dafs die Flüssigkeit noch unzersetzte Theile der ursprünglich vermischten Stoffe enthält; dadurch sind in dem eben angeführten Beispiele wirklich 4 Salze, statt 2, enthalten, nämlich Kupferchlorid, schwefelsaures Kupferoxyd, und Chlornatrium nebst schwefelsaurem Natron. Dieſs gilt ohne Ausnahme für alle Auflösungen, welche mehrere Körper mit einander gemengt enthalten. Löst man im Wasser z. B. 6 Salze von ungleichen Säuren und Basen auf, so entstehen daraus in der Auflösung 36 Salze, so lange sie sich nicht einander ausfällen, weil, ehe das Gleichgewicht der Vereinigungs-Verwandtschaft statt haben kann, eine Portion einer jeden Säure sich mit einer entsprechenden Portion einer jeden Base verbunden haben muſs, welcher Portionen Gröſse ganz, nach dem in No. 2. Angeführten, auf dem ungleich starken Verwandtschaftsgrad der Bestandtheile, verbunden mit ihren vorhandenen relativen Quantitäten, beruht. Bei der Abdampfung einer solchen Auflösung setzen sich nicht 36 Salze, sondern nur gewöhnlich 6 ab, und zwar in der Ordnung,

Digitized by Google

in welcher eine Säure und Basis zusammen ein in der rückständigen Flüssigkeit unauflösliches Salz bilden kann, wie ich sehr bald weiter erklären werde. Das oben Angeführte enthält die Theorie der Mineralwasser oder anderer gemengter Salzauflösungen und der durch ihre Analyse erhaltenen Resultate.

Diese sind die allgemeinen Regeln für die Wirkungen der Vereinigungs-Verwandtschaft und ihrer verschiedenen Stufen, welche Regeln jedoch von Nebenumständen öfters so modificirt werden, dafs das Resultat der Regel gänzlich entgegengesetzt zu sein scheint. Diese Nebenumstände, deren nähere Kenntnifs wir beinahe nur den scharfsinnigen Forschungen Berthollet's über die Affinitätslehre zu verdanken haben, sind folgende: *a)* Der Einfluſs der Temperatur zur Veränderung der Verwandtschaftsgrade. *b)* Die verschiedene Flüchtigkeit der Körper. *c)* Ihre verschiedenen Grade von Auflöslichkeit, und *d)* die verschiedene Art gewisser Körper, unter sich in Verbindung zu treten.

a) Modificationen durch Temperatur entstehen, wenn Körper bei verschiedenen Temperaturen ungleiche Verwandtschaftsgrade äufsern. Wir haben gesehen, dafs Quecksilber bei einer gewissen Temperatur in der Luft oxydirt, und bei einer anderen von seinem Sauerstoff getrennt und reducirt wird; dafs Kobalt und Nickel bei einer gewissen Temperatur superoxydirt, und bei einer noch höheren zu Oxyden reducirt werden; dafs Silber in der Siedhitze schwefelsaures Eisenoxyd zu Oxydulsalz reducirt und dabei aufgelöst wird, aber dafs das Oxydulsalz in der Kälte seinen Sauerstoff wieder aufnimmt und das Silber niederschlägt, u. s. w.

b) Modificationen von der Flüchtigkeit der Körper. Wenn 2 Körper, A und B, streben, sich mit einem dritten, C, zu verbinden, und A, welcher der stärkste ist, sich schon im Besitz des ganzen C findet, so kann B dennoch A ausjagen, wenn dieser für sich allein flüchtig ist und abgedampft wird oder in Gasgestalt entweicht; denn in demselben Augenblick, als B anfängt in einem

Digitized by Google

zusammengesetzten Verhältnifs seiner anwesenden Quantität und seines ursprünglichen Verwandtschaftsgrades zu wirken, so wird ein Theil von A frei und entweicht, wirkt also nicht dem Streben des Körpers B, sich mit neuen Mengen von C zu verbinden, entgegen. Wenn bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft A nicht flüchtig ist, es aber bei einer höheren wird, so geschieht die völlige Zersetzung erst bei der Temperatur, die A zu verflüchtigen anfängt. Beispiel: Salpetersäure ist eine bei weitem stärkere Säure als die Borsäure, aber sie ist flüchtig; man kann sie daher bei einer höheren Temperatur aus ihren Verbindungen ausjagen, wenn sie mit Borsäure gemischt und destillirt werden. Das Eisenoxydul wird bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft von Kalium zersetzt, aber Kali wird in umgekehrter Ordnung von Eisen zerlegt, bei einer Temperatur, die zur Verflüchtigung von Kalium hinreichend ist.

Wird das Entweichen des flüchtigen Körpers mechanisch verhindert, so hört die Zersetzung bei einem gewissen Grade von Pression auf. Z. B. wenn man in einem starken gläsernen Gefäfse auf Stücke von kohlensaurem Kalk eine etwas verdünnte Säure gieſst und das Gefäfs darauf luftdicht zuschlieſst, so hört die Auflösung nach einer Weile auf, und der Kalk wird nicht weiter angegriffen, man mag ihn noch so lange in der Säure lassen; aber wenn der Pfropfen geöffnet wird, löst er sich in einigen Minuten wieder auf. Dasselbe geschieht, wenn Zink in einem starken und verschlossenen Gefäfse in einer sehr verdünnten Schwefelsäure aufgelöst wird. Die Auflösung hört nach einer Weile auf, aber sie fängt wieder an, wenn das Gefäfs geöffnet wird. Legt man ein Amalgam von Kalium in eine Auflösung von Salmiak, so werden das Wasser und der Salmiak zersetzt; verstopft man dagegen das Gefäfs, so wird nur der Salmiak zerlegt, und das Amalgam wird endlich so ammoniumhaltig, dafs es auf der Flüssigkeit schwimmt.

Wenn zwei zusammengesetzte Körper, AB und CD, vermischt und einer Temperatur ausgesetzt werden, die

Digitized by Google

eine Verbindung von A mit D verflüchtigen kann, so werden beide in dieser Temperatur zersetzt, wenn auch A und B den stärksten Verwandtschaftsgrad haben würde; AD wird verflüchtigt und CD bleibt zurück. Beispiel: Ein Gemenge von borsaurem Ammoniak und Kochsalz wird bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft nicht zersetzt, aber einem höheren Wärmegrade ausgesetzt, wird Salmiak sublimirt, und es bleibt borsaures Natron zurück.

Wenn dagegen die 4 Körper, A, B, C und D, unter sich eine solche Verwandtschaft haben, dafs sie zu einer einzigen Zusammensetzung, ABCD, verbunden werden können, aber eine Verbindung von B mit C bei einer höheren Temperatur flüchtig wäre, so wird ABCD in dieser Temperatur in BC, welches sich verflüchtigt, und zu AD, welches zurückbleibt, zersetzt. Beispiele hiervon geben alle diejenigen Körper, welche mit Hinterlassung der nicht flüchtigen Bestandtheile durch Destillation zersetzt werden. — Doppelsalze, worin Ammoniak und eine flüchtige Säure eingehen, werden durch Destillation auf die Art zerlegt, dafs sich das Ammoniak mit der Hälfte der Säure sublimirt und die andere Basis in Verbindung mit der rückständigen Hälfte zurückbleibt. Zu dieser Modification gehören auch Knallgold, Knallsilber u. m. a., obgleich ihre explodirende Kraft sich nur durch elektrochemische Ansichten erklären läfst.

c) Modificationen von der verschiedenen Auflöslichkeit der Körper. Unsere Untersuchungen geschehen gewöhnlich mit Auflösungen, in welchen das Auflösungsmittel eine sehr wichtige Rolle spielt und öfters durch seine Affinität oder seinen Mangel an Affinität zu dem einen oder dem anderen von den Producten, ein ganz anderes Resultat bestimmt, als man nach der Regel erwarten sollte.

Wenn zwei Körper, A und B, zu einem dritten, C, Verwandtschaft haben, und streben, jeder für sich, damit verbunden zu werden, aber der eine oder der andere mit C eine im Wasser unauflösliche Verbindung giebt, so scheidet sich diese unauflösliche Verbindung ab, wenn

Digitized by Google

diese Körper, in Wasser aufgelöst, gemischt werden. Hat A zu C gröfsere Verwandtschaft als B, aber ist BC unauflöslich, so schlägt sich, der Gegenwirkung des ursprünglichen Verwandtschaftsgrades ungeachtet, eine gröfsere Quantität CB nieder, als sich nach der Regel würde gebildet haben, wenn CB auflöslich gewesen wäre, weil das niedergeschlagene sich der Einwirkung des aufgelösten entzogen hat, und weil die Verwandtschaft von A zum Auflösungsmittel seine Affinität zu C vermindert. Je mehr BC sich einer vollkommenen Unauflöslichkeit nähert, eine um so gröfsere Quantität davon wird gebildet, und umgekehrt. Ist dagegen der Unterschied zwischen der Verwandtschaft von A und B zu C sehr grofs, so entsteht kein BC, sondern B übt seine Verwandtschaft auf das Auflösungsmittel aus. Beispiel: Wenn eine Auflösung von salpetersaurer Kalkerde mit einer Auflösung von Weinsäure gemischt wird, so schlägt sich weinsaure Kalkerde nieder, obgleich die Weinsäure schwächer als die Salpetersäure ist, weil weinsaure Kalkerde im Wasser beinahe unauflöslich ist. Dagegen kann weder Borsäure, noch Kohlensäure die geringste Menge Kalkerde daraus niederschlagen, obgleich die Verbindung beider mit Kalkerde schwer auflöslich ist; denn die Verwandtschaft dieser Säuren ist viel schwächer als die der Salpetersäure.

Wenn zwei zusammengesetzte Körper, AB und CD, im Wasser aufgelöst und vermischt werden, und wenn A und B den stärkeren Verwandtschaftsgrad haben, aber A mit D eine unauflösliche Verbindung giebt, so wird AD sogleich niedergeschlagen, und CB bleibt in der Auflösung zurück. Ist AD nicht unauflöslich, aber nur schwer auflöslicher als AB, CD und CB, und dampft man die Auflösung ab, so schiefst AD an; oder wenn AD die Neigung zu effloresciren hat, und das Gemenge sich selbst überlassen wird, so effloresciert AD allmählich, und CB bleibt in der Auflösung zurück. Diese Modification der Regel hat sehr wenige Ausnahmen, und diese ausdrücklich nur bei solchen Gelegenheiten, wo der Unterschied zwischen den Verwandtschaftsgraden bei AB und CD

Digitized by Google

unendlich groſs ist. Beispiel: Wenn eine Auflösung von Chlorcalcium mit borsaurem oder kohlensaurem Ammoniak gemischt wird, so schlägt sich borsaure oder kohlensaure Kalkerde nieder, weil diese Verbindung unauflöslich ist, und weil die Dazwischenkunft der Verwandtschaft des Ammoniums zum Chlor das bewirkt, was die Borsäure oder die Kohlensäure in dem oben angeführten Beispiele nicht allein zu Wege bringen konnte. — Wenn eine Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit einer Auflösung von Chlornatrium gemischt und die Auflösung abgedampft wird, so schieſst Kochsalz während des Abdampfens an, obgleich das Natron die stärkste Basis, und die Schwefelsäure die stärkste Säure ist, weil das Kochsalz bei diesem Wärmegrade die schwerauflöslichste Verbindung ist. Wird aber das Gemenge einer Kälte von 3 Graden ausgesetzt, so krystallisirt schwefelsaures Natron, weil dieses in dieser Temperatur die schwerauflöslichste Verbindung ist. — Aus dem Gemenge von ein Wenig Kochsalz mit viel kohlensaurer Kalkerde, welches bisweilen im Mörtel vorkommt, efflorescirt kohlensaures Natron, welches öfters, in Form einer feinen Wolle, alte Mauern an solchen Stellen bekleidet, wo sie gegen Regen geschützt sind.

d) Modificationen eigenthümlicher Verbindungsarten der Körper, die auf einander zu wirken kommen. Wenn 2 Körper, A und B, streben, sich zwischen einem dritten, C, zu theilen, dessen Menge zur Sättigung beider nicht hinreicht, so geschieht es, daſs, wenn A zu B Verwandtschaft hat, sich A zwischen C und B theilt. Beispiel: Wenn gewisse Metallsalze, z. B. Goldchlorid oder Eisenchlorid, mit überschüssigem kaustischen Ammoniak vermischt werden, so würde sich eigentlich das Chlor zwischen dem Metall und dem Ammonium theilen, welches auch geschieht, so lange das Ammoniak nicht vorwaltet; dann aber theilt sich dieses so zwischen dem Chlor und dem Metall, daſs man Salmiak und Knallgold, oder ammoniakhaltiges Eisenoxyd bekommt.

Zu dieser Modification können auch die veränderten

Digitized by Google

Zersetzungserscheinungen gerechnet werden, die in der Neigung gewisser Säuren, saure Salze zu bilden, ihren Grund haben, wodurch ihre neutralen Verbindungen von den schwächsten Säuren öfters zu sauren zersetzt werden; z. B. phosphorsaure Kalkerde, welche unauflöslich ist und eine so grofse Vereinigungs-Verwandtschaft besitzt, dafs sie von keiner der stärkeren Salzbasen zersetzt werden kann, wird von sehr schwachen Säuren mit grofser Leichtigkeit zersetzt, indem sie sich in saure phosphorsaure Kalkerde verwandelt, welche dann nur von stärkeren Säuren, nach Verhältnifs ihrer Masse, mit ihrem ursprünglichen Verwandtschaftsgrade zusammengelegt, zersetzt werden kann.

Hieher gehört auch sowohl die Neigung gewisser Basen, mit verschiedenen Säuren basische Salze zu bilden, als sich mit anderen Salzen zu Doppelsalzen, sowohl neutralen als basischen, verbinden zu können. So z. B. kann eine Verbindung von Schwefelsäure mit Manganoxydul, Kupferoxyd, Talkerde u. m. a., von kaustischem Ammoniak nicht vollkommen niedergeschlagen werden, weil diese, obgleich ein jeder Partikel, der sich aus seiner Verbindung scheidet, sogleich unauflöslich wird, und also aufhört, durch seine anwesende Masse der Zersetzung entgegenzuarbeiten, sich mit dem Alkali in einem gewissen Verhältnisse zum Doppelsalze verbindet, welches von mehr zugesetztem Ammoniak nicht verändert wird. Bei der Lehre von den Salzen haben wir solche Beispiele gesehen.

Unter dem Namen: prädisponirende Verwandtschaft, hat man eine andere, zu dieser Modification gehörige Veränderung der Vereinigungs-Verwandtschaft aufgeführt. Diese ist folgende:

Wenn man zu den Verbindungen, AB und CB, einen dritten Körper, D, setzt, welcher auch zu B Verwandtschaft hat, jedoch in geringerem Grade als A oder C, so müfste sich, der Regel nach, kein DB bilden. Dieses geschieht dessen ungeachtet unter folgenden Umständen: *a)* Wenn AB zu DB eine viel stärkere Verwandtschaft hat als zu CB, wobei D das stärkste C aus seiner Verbin-

Digitized by Google

dung mit B treibt, und dieses durch eine Verwandtschaft, zusammengesetzt aus der von D zu B und aus der von AB zu DB, deren Summe gröſser ist als die Summe der Verwandtschaft von C zu B und von AB zu CB. Beispiel: Die Zersetzung des Wassers bei der Auflösung von Eisen oder Zink in verdünnter Schwefelsäure. *b)* Wenn AB eine gröſsere Verwandtschaft zu $C\frac{1}{2}B$ als zu CB hat, so verbindet sich die andere Hälfte von B mit D zu DB, durch eine Verwandtschaft, die aus der von D zu B und der von AB zu $C\frac{1}{2}B$ zusammengesetzt ist. Beispiel: Die Auflösung des Silbers in einer kochendheiſsen Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd.

Es giebt gewiſs noch mehrere Abänderungen der Verwandtschaftsgesetze, besonders bei der Zusammenwirkung mehrerer Körper; sie lassen sich jedoch alle auf die vorher angeführten einfacheren Beispiele zurückführen.

Digitized by Google

Versuch der Theorie von den chemischen Erscheinungen, nämlich: Versuch einer theoretischen Ansicht von den chemischen Proportionen und dem chemischen Einflusse der Elektricität in der unorganischen Natur.

I. Geschichte der Entwickelung der Lehre von den chemischen Proportionen.

Sobald man anfing, die Körper als aus einfachen Elementen zusammengesetzt zu betrachten, scheint man auch angenommen zu haben, dafs in den zusammengesetzten Körpern gleiche äufsere Charaktere und gleiche innere Eigenschaften eine Verbindung aus denselben Elementen in denselben Proportionen anzeigen. Schon von den Philosophen der ältesten Zeiten, wo die Erfahrung als Grundlage der Speculation noch unzureichend war, findet man diese Idee angenommen. Sie macht schon einen Theil der Philosophie des Pythagoras aus, und Philon, Verfasser des unter den apocryphischen Büchern der heiligen Schrift aufgenommenen und wahrscheinlich unter Caligula's Regierung geschriebenen Buches der Weisheit, sagt im Cap. II. v. 22.: *Gott hat Alles nach Maafs, Zahl und Gewicht geordnet.* Indessen hatten, bis auf unsere Zeit, die Philosophen nur eine dunkele Vorahnung von dieser Wahrheit; aber ohne Zweifel leitet sich von der Ueberzeugung der Richtigkeit einer solchen Idee der erste Versuch einer genauen chemischen Analyse her. Dieser Versuch ist nicht alt, und obgleich sich nicht mit Gewifsheit bestimmen läfst, welcher der erste

Digitized by Google

erste Chemiker war, der, durch die Analyse eines Körpers, die Verhältnisse seiner Elemente zu bestimmen suchte, so ist doch so viel erwiesen, dafs sich die Kunst, diese Versuche mit Genauigkeit anzustellen, erst aus der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts herschreibt; und nur ihrer Vervollkommnung verdanken wir die Theorie von den chemischen Proportionen.

Wenzel, ein deutscher Chemiker, scheint der erste gewesen zu sein, welcher seine Aufmerksamkeit auf diese Verhältnisse richtete und sie durch Versuche zu bestätigen suchte. Er unterwarf einer näheren Prüfung eine Erscheinung, welche den Chemikern schon aufgefallen war, dafs nämlich zwei neutrale Salze ihre Neutralität beibehalten, nachdem sie sich gegenseitig zersetzt haben. Er legte die Resultate seiner Versuche in einer zu Dresden 1777 unter dem Titel: *Lehre von der Verwandtschaft*, herausgekommenen Schrift nieder, und zeigte, durch ungewöhnlich genaue Analysen, dafs diese Erscheinung davon abzuleiten sei, dafs die relativen Verhältnisse zwischen den Quantitäten von Alkalien und Erden, die eine gegebene Quantität von einer und derselben Säure sättigen, für alle Säuren dieselben sind; so dafs, z. B. wenn salpetersaure Kalkerde durch schwefelsaures Kali zersetzt wird, das salpetersaure Kali und die schwefelsaure Kalkerde, welche dadurch entstehen, ihre Neutralität beibehalten, weil die Quantität von Kali, welche ein gegebenes Gewicht von Salpetersäure sättigt, sich zur Quantität von Kalkerde, welche dieselbe Menge von Salpetersäure sättigt, verhält, wie das Kali zur Kalkerde, die eine gegebene Quantität von Schwefelsäure sättigt. Die quantitativen Resultate von Wenzel's Versuchen sind genauer, als die von irgend einem andern Chemiker seiner Zeit, und der gröfste Theil davon ist durch die seitdem angestellten besseren Analysen bestätigt worden. Dessen ungeachtet wurden sie kaum beachtet, und man nahm, auf die Autorität bekannterer Namen, weniger genaue Resultate an, die übrigens mit der von Wenzel so gut erklärten Erscheinung im Widerspruche standen.

Digitized by Google

Bergmann, dessen Arbeiten eine so gerechte Berühmtheit erlangt haben, beobachtete ebenfalls die durch die chemischen Proportionen hervorgebrachten Erscheinungen, und setzte sie in einer zu Upsala 1782 unter dem Titel: *De diversa phlogisti quantitate in metallis*, herausgekommenen Dissertation aus einander. Er führt darin eine grofse Anzahl von Versuchen über die gegenseitige Fällung der Metalle an, und folgert daraus: *Phlogisti mutuas quantitates praecipitantis et praecipitandi ponderibus esse inversae proportionales.* Bergmann arbeitete viel an der Entwickelung der Affinitätslehre, und bemühte sich, die Beibehaltung der Neutralität neutraler Salze, nach ihrer gegenseitigen Zersetzung, zu erklären; allein seine Analysen, die nicht so genau waren, wie die von Wenzel, enthüllten ihm nicht die schöne, von letzterem gefundene Erklärung.

Aber es ist vorzüglich J. B. Richter, Chemiker zu Berlin, dem wir die erste positive Erklärung über die chemischen Proportionen verdanken, die er auf zahlreiche Versuche, welchen dieser Gelehrte einen grofsen Theil seiner Zeit gewidmet zu haben scheint, gegründet hatte. Er bestrebte sich, in seiner *chemischen Stöchiometrie*, einem Werke, worin sich freilich seine Einbildungskraft nicht immer durch die Erfahrung leiten liefs, der Chemie eine rein mathematische Form zu geben. Ohne seine Irrthümer hier weiter zu berühren, wollen wir uns blofs mit seinen wesentlichen Arbeiten über die chemischen Proportionen beschäftigen. Man findet sie in einem von ihm herausgegebenen periodischen Werke: *Ueber die neueren Gegenstände der Chemie*, mit dem oben angeführten Motto aus dem Buche der Weisheit, auseinandergesetzt. Vorzüglich enthalten das 7., 8. und 9. Stück, von 1796 bis 1798, Erfahrungen über diesen Gegenstand, welche alle Aufmerksamkeit verdienen. Er prüft darin die von Wenzel beobachtete Erscheinung, und erklärt sie auf dieselbe Art, wie letzterer. Er sucht darin die relative Sättigungscapacität der Basen und Säuren zu bestimmen. Er bemerkt ferner, dafs bei der gegenseitigen

Digitized by Google

Fällung der Metalle die Neutralität der Flüssigkeit nicht verändert wird, und er giebt davon eine Erklärung, die wir noch jetzt als richtig anerkennen.

Wenn man die Arbeiten Richter's über die chemischen Proportionen liest, so ist man verwundert, dafs das Studium dieses Gegenstandes auch nur einen Augenblick habe vernachlässigt werden können. Indessen findet sich in Richter's Werken ein Umstand vor, welcher dazu beiträgt, den Eindruck davon auf den Leser zu schwächen; dafs nämlich die quantitativen Resultate seiner Versuche nicht sehr genau sind. In seinen Vergleichungen geht er fast immer von der kohlensauren Thonerde aus, einer Verbindung, von der wir jetzt wissen, dafs sie nicht bestehen kann. Seine Versuche bedurften einer Wiederholung, um den bei dem Leser natürlicherweise entstehenden Verdacht zu vernichten, dafs sein Wunsch, sein System dadurch bestätigt zu sehen, Einfluſs auf ihre Resultate gehabt habe. Uebrigens ist sein Styl eigenthümlich; er nimmt die Entdeckungen der antiphlogistischen Schule an, ohne sich entschliefsen zu können, die Sprache der Phlogistiker gänzlich zu verlassen; und indem er die Mitte zwischen beiden Partheien zu halten suchte, mifsfiel er beiden.

Man kann indessen annehmen, dafs der Grund, warum die Chemiker eine Zeit lang den Arbeiten über die bestimmten Proportionen keine Aufmerksamkeit schenkten, vorzüglich in der grofsen Revolution lag, die um diese Zeit in der Theorie dieser Wissenschaft sich ereignete, und welche daraus zugleich mit dem Phlogiston alle schwankenden Speculationen verbannte, um an ihre Stelle das Resultat von Erfahrungen und Untersuchungen treten zu lassen. Das System von Lavoisier war fast der alleinige Gegenstand des Nachdenkens der Chemiker, und der Kampf, welchen dieses System zu bestehen hatte, wandte ihren Geist von Allem ab, was nicht unmittelbar der neuen Theorie und ihrer Anwendung zur Erklärung der bekannten Thatsachen angehörte.

Dieses System wurde endlich allgemein angenommen;

Digitized by Google

seine entschiedensten Gegner erkannten seine Vorzüge vor denen von Stahl und Becher, und die meisten der jetzt lebenden Chemiker haben nach demselben die Wissenschaft studirt. Hierauf vertheilte sich die, lange auf diesen Punkt gerichtete Aufmerksamkeit, und man fing unter dem Geleite der neuen Theorie an, das Studium der Chemie auf alle Theile dieser Wissenschaft zu lenken. Man kann also sagen, dafs die Entwickelung des Principes von den chemischen Proportionen eine Zeit lang durch die des antiphlogistischen Systemes, das zu derselben Zeit entstand, unterbrochen wurde.

Man findet in den Schriften von Lavoisier nichts Positives über die chemischen Proportionen, wenn man nicht dafür die von ihm gemachte Unterscheidung zwischen Lösung und Auflösung nehmen will; indem die eine in allen Verhältnissen statt haben kann, während die andere, die Natur des aufgelösten Körpers verändernd, nur bestimmte und unveränderliche Proportionen zuläfst.

Einige Zeit nach der Gründung des Systems von Lavoisier, machte Berthollet, einer seiner berühmtesten Mitarbeiter, ein Werk, unter dem Titel: *Essai de statique chimique, Paris* 1803, bekannt, worin er, auf eine wahrhaft philosophische Weise, die chemischen Affinitäten und die davon abhängenden Erscheinungen auseinandersetzte. Er suchte in dieser Schrift zu zeigen, dafs die thätigen Kräfte nicht so zahlreich seien, wie man es nach der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen voraussetzen könnte; er zeigte, wie wahrscheinlich es sei, dafs letztere durch die Wirkung einer und derselben Grundkraft hervorgebracht würden; so wie, dafs die Kraft, wodurch die Körper von der Erde angezogen werden, dieselbe ist, wie die, welche die Planeten in ihren Bahnen um die Sonne erhält. Er sah voraus, man werde einst dahin gelangen, die Wirkungen der ersteren, dieser Kräfte eben so zu berechnen, wie man schon lange die Wirkungen der letzteren berechnet hat. Indem Berthollet diese Ideen entwickelte, bemühte er sich zu zeigen, dafs der vorgeb-

Digitized by Google

liche Unterschied zwischen Lösung und Auflösung in nichts anderem besteht, als in den verschiedenen Graden von Kraft einer und derselben Affinität, indem der Grad der ersteren viel schwächer als der der zweiten sei. Die Elemente, sagte er, haben ihr Maximum und Minimum, über welches hinaus sie sich nicht verbinden können; aber zwischen diesen beiden Grenzen können sie es in allen Proportionen. Wenn sich die Körper in bestimmten und unveränderlichen Verhältnissen verbinden, so hängen diese Erscheinungen von anderen Umständen ab, wie von der Cohäsion, wodurch eine Verbindung die Neigung hat fest zu werden, und von der Expansion, wodurch sie in den gasförmigen Zustand übergeht. Die bei ihrer Verbindung eine starke Condensation erleidenden Verbindungen vereinigen sich immer in bestimmten Proportionen; so z. B. verbinden sich Sauerstoffgas und Wasserstoffgas nie anders als in einem einzigen Verhältnisse; bleiben aber, auf der anderen Seite, die verbundenen Elemente in demselben Zustande von Dichtigkeit, so finden die Verbindungen in allen Proportionen zwischen dem Maximum und Minimum statt. Nach dieser Ansicht hängt die Unveränderlichkeit in den Verhältnissen der Elemente der Säuren, der Salze u. s. w., nur von der Krystallisation, der Niederschlagung, oder, wenn sie in gasförmigem Zustande sind, von der Condensation ab. Berthollet stellte eine Menge sinnreicher Versuche an, um die Wahrheit dieser Behauptung zu zeigen; und wenn wir auch jetzt finden, dafs sie nicht hinreichend genügend die Menge der durch neuere Arbeiten entdeckten Thatsachen erklärt, so mufs man doch gestehen, dafs dieser Gelehrte seine Meinungen, so wie die Thatsachen, auf welche er sie stützt, mit einer Klarheit und einem Scharfsinne auseinandergesetzt hat, die zur Ueberzeugung hinreifsen können. Bei Prüfung der Angaben von Richter über die Sättigungscapacitäten der Basen und Säuren, fand er andere Zahlen, wie letzterer.

Berthollet bewies auf eine entscheidende Art, dafs die Intensität der chemischen Thätigkeit der Körper unter

Digitized by Google

einander nicht blofs von dem Grade ihrer Affinität herrührt, sondern dafs sie auch von der Quantität des sie ausübenden Körpers, das heifst von der Masse, abhängt. Diese Erscheinung findet indessen nur statt, wenn die Körper, welche sich mit einander zu verbinden streben, und die daraus entspringenden neuen Verbindungen in gegenseitiger Berührung bleiben, d. h. wenn sie ihre flüssige Form oder ihren aufgelösten Zustand beibehalten *).

Berthollet's *Statique chimique* veranlafste zwischen ihm und Proust einen Streit über die bestimmten Proportionen mehrerer Verbindungen, merkwürdig sowohl durch die Gründlichkeit der Argumente beider Partheien, als durch den gemäfsigten Ton, womit er geführt wurde. Man glaubte anfangs, dafs die bei Flüssigkeiten constanten Wirkungen der Thätigkeit der chemischen Masse sich auch auf feste Verbindungen, wie auf die Metalloxyde, erstrecken könnten, indem man annahm, dafs zwischen dem Maximum und Minimum der Oxydation eines Metalles eine unbestimmte Anzahl von Stufen statt finden könne. Proust bestrebte sich vorzüglich, die Unrichtigkeit dieser Idee zu beweisen, und zeigte, dafs die Metalle sowohl mit dem Schwefel als mit dem Sauerstoff nur eine oder zwei Verbindungen in bestimmten und unveränderlichen Proportionen hervorbringen, und dafs alle Zwischenstufen, welche man beobachtet zu haben glaubte, in der That nur Gemenge der beiden bestimmten Verbindungen seien. Berthollet vertheidigte sich mit einem Scharfsinne, welcher die Leser in ihrem Urtheile zweifel-

*) Dieser Umstand scheint dem Principe der allgemeinen chemischen Proportionen nicht günstig zu sein; er wäre sogar damit in völligem Widerspruche, wenn nicht erwiesen werden könnte, dafs die Verbindung eines festen Körpers mit einer Flüssigkeit, welche denselben ohne Veränderung seiner chemischen Eigenschaften auflöst, verschieden ist von einer sogenannten chemischen Verbindung; z. B. der Salpeter verbindet sich mit dem Wasser in einer Auflösung dieses Salzes auf eine ganz andere Art, wie die gewöhnliche kohlensaure Talkerde mit einer gewissen Menge Wassers verbunden ist, das einen wesentlichen Bestandtheil davon ausmacht, das ihr aber keinen flüssigen Zustand und keine Auflöslichkeit ertheilt.

Digitized by Google

haft machte, selbst wenn eigene Erfahrung ihnen zu Gunsten der Meinungen von Proust sprach; aber die grofse Masse der nachher angestellten Analysen entschied endlich die Frage zu Gunsten der Ansicht des letzteren Gelehrten.

Einige Zeit vor den Arbeiten von Richter und Berthollet hatte Higgins, ein irländischer Gelehrter, ein Werk, unter dem Titel: *A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories* (1789), herausgegeben, in welchem er unter einem neuen Gesichtspunkte die verschiedenen zwischen denselben Körpern möglichen Verbindungsgrade betrachtete. Er stellte darin die Idee auf, dafs die Körper aus Partikeln oder Atomen zusammengesetzt seien. Nach ihm bringt ein neues Atom von Sauerstoff, wenn es einem Oxyde, d. h. einem, aus einem Atom Radikal, und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzten Körper, noch zugefügt wird, eine neue Oxydationsstufe hervor. Indessen schien Higgins selbst wenig Gewicht auf diese Hypothese zu legen, deren Wahrheit er aufserdem durch keinen analytischen Versuch zu erweisen suchte; er ahnete nicht einmal die multipeln Verhältnisse, welche davon eine nothwendige Folge sind. Sein Werk erregte wenig Aufmerksamkeit und gerieth bald in Vergessenheit *).

Funfzehn Jahre nachher stellte John Dalton dieselbe Idee wieder auf; er machte aber davon eine ausgedehntere Anwendung auf die chemischen Erscheinungen, und suchte sie durch die Resultate besserer Analysen zu bekräftigen. Die ersten, von Dalton über diesen Gegenstand herausgegebenen Schriften, setzten sie nicht so klar aus einander, dafs sie grofse Aufmerksamkeit erregt hätten, und nur wenige Chemiker erkannten ihre Tendenz. In Nicholson's Journal liefs Dalton 1807 eine kleine

*) Dreifsig Jahre später bemühte sich Higgins zu erweisen, dafs er durch diese Hypothese, von der er nur eine sehr beschränkte Anwendung gemacht hatte, Ansprüche habe als der Entdecker der multipeln Proportionen zu gelten.

Digitized by Google

Tabelle von den absoluten Gewichten einiger Körper, d. h. über die relativen Mengen, in welchen sich die Körper vorzugsweise verbinden, oder über die relativen Gewichte ihrer Atome, einrücken. In dem folgenden Jahre gab er den ersten Band eines neuen Systems der Chemie, unter dem Titel: *New system of chemical Philosophy*, wovon der zweite Band 1810 erschien, heraus. Nach diesem Systeme sind die Körper aus Atomen zusammengesetzt; und ein Atom eines Elementes kann sich mit 1, 2, 3 etc. Atomen eines anderen Elementes, aber nicht mit Zwischenstufen oder Brüchen von Atomen, verbinden. Eben so kann sich ein Atom eines zusammengesetzten Körpers mit 1, 2, 3 etc. Atomen eines anderen zusammengesetzten Körpers verbinden. Diese Hypothese wurde hernach durch zahlreiche Versuche bestätigt, und man kann ohne Uebertreibung sagen, dafs diefs einer der gröfsten Schritte ist, welchen die Chemie zu ihrer Vervollkommnung gemacht hat. Dalton nimmt an, dafs sich die elementaren Atome vorzugsweise eines mit einem verbinden, und so oft wir nur eine einzige Verbindung zwischen zwei Substanzen kennen, betrachtet er sie als aus einem Atom einer jeden zusammengesetzt. Giebt es mehrere, so betrachtet er die erste zusammengesetzt, z. B. aus A+B, die zweite aus A+2B, die dritte aus A+3B u. s. w. In seinem neuen System der Chemie hat Dalton die oxydirten Körper untersucht, und giebt die, nach ihm darin enthaltene Anzahl von Atomen an. Indessen scheint dieser ausgezeichnete Gelehrte in dieser Arbeit zu wenig von der Erfahrung ausgegangen zu sein, und vielleicht ist er nicht mit hinreichender Vorsicht zu Werke gegangen, indem er die neue Hypothese auf das chemische System anwandte. Es hat mir geschienen, als könne man bei der kleinen Anzahl der von ihm angegebenen Analysen bisweilen das Bestreben des Operators, ein gewisses Resultat zu erhalten, bemerken; und gerade davor hat man sich nicht genug in Acht zu nehmen, wenn man Beweise für oder gegen eine vorgefafste Theorie sucht. Dessen ungeachtet gebührt Dalton die Ehre der Entdeckung von diesem Theile der chemischen Proportionen,

Digitized by Google

welche wir die multipeln Proportionen nennen, und die keiner seiner Vorgänger beobachtet hatte. Sie machen, so zu sagen, die Basis der chemischen Proportionen aus; sie sind aber nicht die ganze Theorie davon, und reichen nicht aus, die Erscheinungen der chemischen Proportionen, so wie wir sie beobachtet haben, zu bestimmen, wie man weiter unten sehen wird. Zu derselben Zeit, als Dalton sein System herausgab, lehrte er es auch öffentlich in England, und dieſs, so wie eine von Wollaston über die multipeln Proportionen der Oxalsäure in ihren drei Verbindungen mit dem Kali in Nicholson's Journal, im November 1808 bekannt gemachte Abhandlung, lenkte die Aufmerksamkeit der Chemiker immer allgemeiner auf diesen Theil der Wissenschaft.

Bei einer Arbeit über die Eudiometrie fanden Humboldt und Gay-Lussac im J. 1806, daſs sich ein Volum Sauerstoffgas mit zwei Volumen Wasserstoffgas zu Wasser verbinden. Bei Fortsetzung der Untersuchungen, welche diese Beobachtung veranlaſst hatte, entdeckte Gay-Lussac einige Zeit nachher, daſs sich die gasförmigen Körper im Allgemeinen auf eine solche Weise verbinden, daſs ein Maaſs Gas 1, 1½, 2, 3 u. s. w. Maaſs eines anderen Gases absorbirt, das heiſst, daſs sich die Gase entweder zu gleichen Volumen verbinden, oder daſs das Volum des einen ein Multipel von dem des anderen ist. Seine Abhandlung: *Sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres*, findet sich in den *Mémoires d'Arcueil. T.* 2. *Paris* 1809. Wenn man Atom statt Volum sagt, und man sich die Körper in festem, statt in gasförmigem Zustande vorstellt, so findet man in der Entdeckung von Gay-Lussac einen der unmittelbarsten Beweise zu Gunsten der Hypothese von Dalton. Gay-Lussac begnügte sich damit, die Verhältnisse, in welchen sich die gasförmigen Substanzen verbinden, gezeigt zu haben, welche Verbindungen, nach der *Statique* von Berthollet, immer in bestimmten Proportionen statt finden sollten, und machte keine allgemeinere Anwendung von dieser Entdeckung.

Dalton, statt mit der Bestätigung, womit die Ver-

Digitized by Google

suche Gay-Lussac's seine speculativen Versuche krönten, zufrieden zu sein, wollte zeigen, dafs sich dieser Gelehrte geirrt habe, und dafs sich die gasförmigen Körper nicht in gleichen Maafstheilen verbänden. Indessen wurden Gay-Lussac's Versuche durch die anderer Chemiker bestätigt, und jetzt hält man die von ihm daraus abgeleiteten allgemeinen Resultate für völlig erwiesen. Auch bei den Untersuchungen über die gegenseitige Fällung der Metalle, erhielt er dieselben Resultate wie Bergmann und Richter.

Endlich, um diese kleine historische Aufstellung der auf die chemischen Proportionen Bezug habenden Arbeiten zu beschliefsen, mufs ich noch hinzufügen, dafs ich mich seit dem Jahre 1807 anhaltend mit ihrem Studium beschäftigt habe. Die aus meinen Arbeiten über diesen Gegenstand entsprungenen, verschiedenen Abhandlungen findet man in dem schwedischen Werke: *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi. T.* 3, 4, 5 und 6, so wie auch in den Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Stockholm, für das Jahr 1813.

Da ich beabsichtigte, ein Lehrbuch der Chemie herauszugeben, ging ich, unter anderen, nicht allgemein gelesenen Werken, auch die Abhandlungen von Richter durch, von denen oben die Rede war. Ich erstaunte über das darin verbreitete Licht hinsichtlich der Zusammensetzung der Salze und der gegenseitigen Fällung der Metalle, woraus man noch keinen Vortheil gezogen hatte. Aus den Untersuchungen von Richter geht hervor, dafs man, vermittelst guter Analysen von einigen Salzen, mit Genauigkeit die Zusammensetzung aller anderen berechnen könne. Ich gab in meinem Lehrbuche Th. I. p. 398., der ersten Ausgabe von 1807, eine kurze Uebersicht davon, und nahm mir zugleich vor, die Analyse von einer Reihe von Salzen zu machen, wodurch die Analyse der anderen überflüssig werden würde. Es ist klar, dafs wenn man alle von einer Säure, z. B. alle von der Schwefelsäure mit allen Basen, und alle von einer Base, z. B. von der Baryterde mit allen Säuren, gebildeten Salze analysirt, man

Digitized by Google

die nöthigen Data haben wird, um die Zusammensetzung aller, durch eine doppelte Zersetzung, mit Beibehaltung ihrer Neutralität, gebildeten Salze zu berechnen. Während der Ausführung dieses Vorsatzes entdeckte H. Davy die Zusammensetzung der Alkalien. Ich fand, so wie andere Chemiker, dafs das Ammoniak an dem negativen Pole der elektrischen Säule einen mit den Eigenschaften eines Metalles begabten Körper gebe, und ich zog daraus den Schlufs, dafs dieses Alkali ebenfalls als ein Oxyd betrachtet werden müsse, dessen Sauerstoffmenge, wiewohl unmöglich durch einen unmittelbaren Versuch zu bestimmen, nach den oben erwähnten Fällungs-Erscheinungen der Metalle berechnet werden müsse. Das Studium dieser Erscheinungen mufste daher zu meinen Untersuchungen gehören, und als ich von Dalton's Ideen über die multipeln Proportionen Kenntnifs hatte, fand ich in der Anzahl von Analysen, wovon ich schon die Resultate hatte, eine solche Bestätigung dieser Theorie, dafs ich mich nicht enthalten konnte, die erwähnten Erscheinungen zu untersuchen; und auf diese Art vergröfserte sich der Plan meiner, über einen anfangs nur sehr begränzten Theil der chemischen Proportionen unternommenen Arbeit immer mehr und umfafste endlich die Proportionen in ihrer ganzen Ausdehnung, von der ich, bei dem Anfange meiner Versuche, weit entfernt war, mir eine richtige Idee zu machen. Sie gaben anfangs ganz andere Resultate, als ich erwarten zu müssen glaubte. Bei Wiederholung derselben und durch Abänderung der dabei befolgten Methoden entdeckte ich die begangenen Fehler; durch die Kenntnifs meiner eigenen Irrthümer aufgeklärt und mit Hülfe besserer Methoden fand ich endlich eine grofse Uebereinstimmung zwischen dem Resultate der Analysen und den Berechnungen der Theorie. Die Vergleichung dieser Resultate entwickelte stufenweise neue Ansichten, die erwiesen werden mufsten, so dafs die Arbeit an Umfang und vielleicht auch an Wichtigkeit zunahm.

Digitized by Google

II. Ueberblick der Theorie von den chemischen Proportionen und ihrer Ursache.

Jede Theorie ist nichts Anderes, als eine Art, sich das Innere der Erscheinungen vorzustellen. Sie ist zulässig und ausreichend, so lange sie die bekannten Thatsachen erklären kann. Sie kann indessen unrichtig sein, obgleich sie in einer gewissen Periode der Entwickelung der Wissenschaft derselben eben so gut wie eine wahre Theorie dient. Die Anzahl der Erfahrungen vermehrt sich; man entdeckt Thatsachen, die sich nicht mehr mit der Theorie vereinigen lassen, man ist genöthigt eine andere, auf diese neuen Thatsachen passende Erklärung zu suchen, und so wird man wahrscheinlich von Jahrhundert zu Jahrhundert die Vorstellungsarten von den Erscheinungen in den Wissenschaften verändern, ohne vielleicht je die wahren zu treffen; aber selbst wenn es unmöglich wäre, dieses Ziel unserer Arbeiten zu erreichen, müssen wir uns nicht weniger anstrengen, uns ihm zu nähern.

Bei der, von jeder rein theoretischen Speculation unzertrennlichen Ungewifsheit, geschieht es bisweilen, dafs zwei verschiedene Erklärungen statt finden können; dann wird es nothwendig, sie beide zu studiren, und wenn auch unsere Ungewifsheit dadurch vermehrt wird, so wird sie doch nicht die zur Auffindung der Wahrheit gemachten Anstrengungen vermindern, weil der wahre Gelehrte, der sich mehr bestrebt zu wissen, was ist, als zu glauben, die Wahrscheinlichkeiten studirt, und keiner Meinung den Vorzug giebt, wenn er nicht auf entscheidenden Beweisen beruht.

Die Wissenschaften erfordern immer eine Theorie, um unsere Ideen in eine gewisse Ordnung zu bringen, ohne welche die Einzelnheiten zu schwer zu behalten wären. Wir haben eine Theorie, wenn sie alle bekannten Thatsachen erklärt. Wenn sie einmal allgemein angenommen ist, so ist es für die Wissenschaft oft sehr nützlich, zeigen zu können, dafs die Erscheinungen noch eine an-

Digitized by Google

dere Erklärung zulassen; aber daraus folgt nicht, dafs die erste als unrichtig betrachtet werden müsse, und es ist immer eine tadelnswerthe Neuerung, eine schon angenommene Erklärungsart mit einer neuen zu vertauschen, deren Richtigkeit nicht auf gröfsere Wahrscheinlichkeiten gegründet ist. Es ist daher nothwendig, zuvor zu beweisen, dafs die allgemein angenommene unrichtig und daher eine andere nothwendig sei. Hinsichtlich der an ihre Stelle gesetzten läfst sich nichts Anderes beweisen, als dafs sie mit den zur Zeit bekannten Thatsachen besser übereinstimme.

Die Entdeckungen über die chemischen Proportionen und über den durch die Elektricität auf die chemischen Affinitäten ausgeübten Einfluſs erfordern eine Aenderung in der jetzigen Erklärungsweise der Erscheinungen, und hierdurch wird der Versuch, eine neue, mit den Thatsachen besser im Einklange stehende zu finden, gerechtfertigt.

Nachdem man sich überzeugt hat, dafs sich die Elemente, vorzüglich in der unorganischen Natur, in gewissen einfachen und bestimmten Proportionen, zwischen welchen keine Zwischenstufen statt finden, mit einander vereinigen, mufs man eine Idee von der Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung zu bekommen suchen.

Die speculative Philosophie gewisser deutscher Schulen schuf, als sie sich auf die Theorien der Naturwissenschaften auszudehnen anfing, nicht ohne ein gewisses Vorgefühl der Wahrheit, ein neues System, welches man das dynamische nannte, weil es als Grundsatz aufstellte, die Materie sei das Resultat zweier, einander in entgegengesetzter Richtung entgegenstrebender Kräfte, wovon die eine contractiv, und die andere expansiv sei, und wovon die erstere, wenn sie die andere gänzlich überwände, die Materie des Universums zu einem mathematischen Punkt reduciren würde. Diese Theorie nimmt an, dafs sich die Elemente, im Augenblicke ihrer chemischen Vereinigung, gegenseitig durchdringen, und dafs die Neutralisation ihrer chemischen Eigenschaften, welche meistens das Resultat

Digitized by Google

dieser Vereinigung ist, in dieser gegenseitigen Durchdringung besteht. Gerade in Folge dieser Art, die chemische Verbindung zu betrachten, kamen die Erscheinungen der bestimmten Proportionen zu keiner Zeit unvorhergesehener für die Philosophie, als damals, wie man anfing sie zu bemerken und zu erweisen; sie wären selbst für immer unbekannt geblieben unter der Herrschaft dieser Philosophie, und vorzüglich durch die Richtung, welche sie in der letzteren Zeit nahm; aber je weniger man sie voraussah, um so mehr mufsten sie nothwendig auf Erklärungsarten und Ansichten von den chemischen Thatsachen führen, die von denen, welche die dynamische Philosophie gab, sehr verschieden waren; und so geschah es auch wirklich.

Wenn wir, ohne Vorurtheil für die Lehren irgend einer philophischen Schule, uns bestreben, uns eine Idee von der Ursache der chemischen Proportionen zu machen, so stellt sich uns als die wahrscheinlichste und mit unserer allgemeinen Erfahrung übereinstimmendste die dar, dafs die Körper aus kleinsten Theilchen zusammengesetzt sind, welche, um immer von einer gleichen Gröfse und einem gleichen Gewicht zu sein, mechanisch untheilbar sein müssen, und welche sich auf eine solche Weise vereinigen, dafs sich ein Partikel des einen Elementes mit 1, 2, 3 etc. Partikeln eines anderen verbindet. Diese so einfache und so leicht zu fassende Idee erklärt alle Erscheinungen der chemischen Proportionen, und vorzüglich diejenigen, welche man die multipeln Proportionen nennt. Indessen hat man gegen diese Vorstellungsweise Einwürfe gemacht, die zum Theil daher rühren, dafs viele Naturforscher, in Folge ihrer philosophischen Studien, von der Idee einer unendlichen Theilbarkeit der Materie eingenommen sind, und dafs diese folglich, ohne Prüfung, die atomistischen Ideen als Ungereimtheiten verwerfen; aber diese Schwierigkeiten sind nur vorübergehend, denn die Einwürfe, welche daher entstehen, dafs man aus Gewohnheit von der Wahrheit gewisser philosophischer Ideen überzeugt ist, verlieren ihre Kraft in dem Maafse, als sie durch Erfahrungen bestritten werden.

Digitized by Google

Wir gestehen gern zu, dafs die Vorstellung der älteren Physiker, von der Zusammengesetztheit der Körper aus untheilbaren Atomen oft mit absurden Erdichtungen über die Natur dieser Atome verbunden war; aber sie wurden schon längst von einem gesunderen Urtheile verworfen. Die unendliche Theilbarkeit der Materie war der Gegenstand neuerer, sehr gelehrter und geistreicher Discussionen, ohne dafs jemals etwas in dieser Hinsicht auf dem Wege der Erfahrung entschieden werden konnte; und da diese Theilbarkeit sich aufserhalb den Grenzen der positiven Beweise befindet, so begnügte man sich damit, sie als eben so wahr zu betrachten, als sie möglich und wahrscheinlich in der Idee ist. Aber ungeachtet des grofsen Einflusses, welchen eine Entscheidung dieser Frage auf den in Untersuchung stehenden Gegenstand haben sollte, sind wir genöthigt, sie bei Seite zu setzen, weil hier metaphysische Speculationen nicht ausreichen; wir nehmen daher für wahrscheinlich an, dafs die mechanische Theilbarkeit der Materie eine gewisse Grenze habe, die sie nicht überschreitet, gerade so wie es eine für die chemische Zerlegung giebt. Die Körper, aus unzersetzbaren Elementen gebildet, müssen aus kleinsten Theilchen zusammengesetzt sein, deren Gröfse sich nicht weiter theilen läfst, und die man Partikeln, Atome, Molecule, chemische Aequivalente etc. nennen kann. Ich werde vorzugsweise die Benennung Atom wählen, weil sie, besser als jede andere, unsere Vorstellung ausdrückt. Wir nehmen demnach an, dafs wenn ein Körper bis zu einem gewissen Punkt zertheilt ist, man Theilchen erhält, deren Zusammenhang *(Continuität)* durch keine mechanische Kraft aufgehoben werden kann, das heifst, deren Zusammenhang von einer Kraft abhängt, die über allen denen steht, welche eine mechanische Zertheilung bewirken können. Diese Theilchen oder Patikeln nennen wir Atome. Ihre Gröfse entgeht unsern Sinnen, und die Materie ist so lange theilbar, bis endlich jedes Partikelchen aufhört wahrnehmbar zu sein; aber dann sind wir auch nicht mehr im Stande, etwas über ihre Gestalt zu bestimmen. Wenn wir in-

Digitized by Google

dessen alle Wahrscheinlichkeiten wohl beachten, so haben wir allen Grund, uns die elementaren Körper unter einer sphärischen Gestalt vorzustellen, weil diese diejenige ist, welche die Materie annimmt, wenn sie nicht mehr dem Einflusse fremder Kräfte ausgesetzt ist.

Von einer anderen Seite müssen wir uns die Atome der zusammengesetzten Körper unter einer bestimmten, nicht sphärischen Gestalt vorstellen, welche von der Zahl der elementaren Atome und ihrer gegenseitigen Stellung abhängig ist. Es ist möglich, dafs die Atome der verschiedenen elementaren Körper verschiedene Gröfse haben, es ist aber auch möglich, dafs sie gleich grofs sind *). Die

*) Was die relative Gröfse der einfachen Atome betrifft, so haben wir gewifs gar keine soliden Gründe, auf welche wir unsere Vermuthungen stützen könnten. Vielleicht haben sie alle eine gleiche Gröfse; aber in diesem Falle ist es schwer einzusehen, warum sie nicht alle gleich schwer sind, um so mehr, da die Pendel-Versuche von Newton zeigen, dafs dieselbe Quantität von Materie immer gleich gravitirt; und bei den Atomen kann die Verschiedenheit nicht durch die Porosität der Materie erklärt werden. Vielleicht sind sie auch, innerhalb gewisser Grenzen, von verschiedenen Gröfsen; und hieraus kann die Verschiedenheit in den regelmäfsigen Gestalten, welche der gröfste Theil der unorganischen Verbindungen annimmt, kommen; denn wenn alle Atome absolut dieselbe Gröfse hätten, so müfste eine gleiche Anzahl verschiedener auf dieselbe Art verbundener Atome, eine der, der zusammengesetzten Atome ähnliche Form geben; so dafs z. B. die integrirenden Molecule der wasserfreien schwefelsauren Kalkerde, der schwefelsauren Baryterde und schwefelsauren Strontianerde vollkommen dieselbe Form haben müfsten, weil darin die Anzahl einfacher Atome wahrscheinlich dieselbe ist, und sie auch auf dieselbe Art verbunden sind. Mitscherlich hat gezeigt, dafs diefs in einem gewissen Grade statt findet, wodurch Verbindungen aus ungleichen Elementen entstehen, welche dieselbe Krystallform haben, wenn sie dieselbe Anzahl von Atomen enthalten. Wir werden weiter unten auf diesen wichtigen Gegenstand zurückkommen. — Zugleich kommt es darauf an, zu wissen, ob die Gröfse dieser Atome in umgekehrtem Verhältnisse zu ihrem Gewichte steht, was indessen nicht wohl annehmbar zu sein scheint; denn in diesem Falle müfste das Atom des Platins 182$\frac{1}{2}$ Mal, und das des Sauerstoffs 16 Mal gröfser sein als das Atom des Wasserstoffs. Wir finden, im Gegentheil, dafs bei der Krystallisation des Wassers (welches wir aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt

Digitized by Google

Die Gröſse der zusammengesetzten Atome dagegen muſs sehr verschieden sein, wegen der Anzahl elementarer Atome, woraus sie bestehen; denn es ist klar, daſs das aus A + 2 B zusammengesetzte Atom einen gröſseren Raum einnehmen muſs, als das aus A + B.

Je mehr sich übrigens die Einbildungskraft, ohne die Erfahrung zu Rathe zu ziehen, freien Lauf läſst in dem Aufbaue ihrer Theorien, um so weniger verdienen sie Vertrauen. Man muſs sich wohl hüten, sie weiter hinaus zu erstrecken, als zur Erklärung der Erscheinungen nothwendig ist; aus diesem Grunde werden wir von dieser Seite unsere hypothetischen Forschungen nicht weiter verfolgen.

Die Vorstellung von Atomen widerstreitet der von einer gegenseitigen Durchdringung der Körper. Nach derjenigen Vorstellungsart von den Atomen, welche wir die Corpusculartheorie nennen, besteht die Vereinigung in der Juxtaposition der Atome, welche von einer Kraft abhängig ist, die zwischen verschiedenartigen Atomen die chemische Verbindung, und zwischen gleichartigen Atomen den mechanischen Zusammenhang (Cohäsion) bewirkt. Wir werden weiter unten auf unsere Vermuthungen über diese Kraft zurückkommen. Wenn sich zwei Atome von verschiedenen Körpern verbunden haben, so entspringt daraus ein zusammengesetztes Atom, von dem wir annehmen, daſs die die Vereinigung bewirkende Kraft unendlich viel Mal die Wirkung aller Umstände übertrifft, welche die verbundenen Atome mechanisch zu trennen be-

---

betrachten) die Gestalt, welche es annimmt, Winkel habe, welche denjenigen gleich sind, die aus der Juxtaposition dreier gleich grofser Kugeln entspringen, oder welche man bei einer Krystallform findet, die aus der Vereinigung mehrerer aus gleichen Kugeln zusammengesetzter Molecule entsteht. Erwägt man daher die verschiedenen Gründe, auf welchen unsere Vermuthungen über diesen Gegenstand beruhen könnten, so findet man keinen von solchem Uebergewicht, um den Ausschlag auf einer Seite geben zu können. Das fortgesetzte Studium der Krystallotomie, der primitiven Gestalten und der integrirenden Molecule wird ohne Zweifel mit der Zeit unsere Einsichten in der Hinsicht vermehren.

Digitized by Google

streben. Dieses zusammengesetzte Atom mufs als eben so mechanisch untheilbar betrachtet werden, wie das elementare Atom.

Diese zusammengesetzten Atome verbinden sich mit anderen zusammengesetzten Atomen, woraus noch zusammengesetztere Atome entspringen. Verbinden sich diese mit anderen, so entstehen Atome von einer noch complicirteren Zusammensetzung. Es ist nothwendig, diese verschiedenen Atome unterscheiden zu können. Wir werden sie in Atome der ersten, zweiten, dritten u. s. w. Ordnung eintheilen. Die Atome der ersten Ordnung sind aus einfachen elementaren Atomen zusammengesetzt; sie sind von zweierlei Art, organische und unorganische. Diese enthalten nie mehr als zwei Elemente; jene enthalten, mit wenigen Ausnahmen, wenigstens drei. Die zusammengesetzten Atome der zweiten Ordnung entspringen aus zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung; die Atome der dritten aus denen der zweiten u. s. w. Zum Beispiel: Schwefelsäure, Kali, Thonerde und Wasser sind alle zusammengesetzte Atome der ersten Ordnung, weil sie nur aus dem Radikal und Sauerstoff bestehen; schwefelsaures Kali und schwefelsaure Thonerde sind zusammengesetzte Atome der zweiten Ordnung; der trockene Alaun, welcher eine Verbindung dieser beiden letzteren Salze ist, bietet ein Beispiel von einem Atom der dritten Ordnung dar, und endlich kann der krystallisirte Alaun, der mehrere mit einem Atome vom Doppelsalze verbundene Atome Wasser enthält, als ein Beispiel von zusammengesetzten Atomen der vierten Ordnung angeführt werden. Man weifs noch nicht, bis zu welcher Zahl die Ordnungen steigen können. Die Affinität zwischen den zusammengesetzten Atomen nimmt sehr schnell ab, in dem Maafse als sich die Anzahl der Ordnungen vermehrt, und der Verwandtschaftsgrad, der sich noch bei den Atomen der dritten Ordnung findet, ist meistens zu schwach, um bei den schnellen und gestörten Operationen in unseren Laboratorien bemerkt werden zu können. Diese Affinität offen-

Digitized by Google

bart sich gewöhnlich nur in den Verbindungen, welche sich während des langsamen und ruhigen Ueberganges unserer Erde in den festen Zustand bildeten, das heifst in den Mineralien. Um ihre Natur recht zu kennen, wäre es wichtig zu wissen, bis wie weit die Vereinigung der zusammengesetzten Atome gehen könne, und welches die letzte Ordnung sei. Was die organischen Atome betrifft, so weifs man eben so wenig, in wie viel verschiedenen Ordnungen sie sich, sowohl unter sich als mit zusammengesetzten unorganischen Atomen, verbinden können.

Wenn es selbst hinreichend erwiesen wäre, dafs die Körper, wie wir eben erwähnten, aus untheilbaren Atomen zusammengesetzt wären, so folgte daraus nicht, dafs die Erscheinungen der chemischen Proportionen, zumal die, welche wir in der unorganischen Natur beobachtet haben, nothwendigerweise statt finden müssen. Es bedarf noch des Vorhandenseins gewisser Gesetze, welche die Verbindungen der Atome ordnen und ihnen gewisse Grenzen bestimmen; denn es ist klar, dafs wenn sich eine unbestimmte Anzahl von Atomen eines Elementes mit einer ebenfalls unbestimmten Anzahl von Atomen eines anderen Elementes verbinden könnte, es eine unendliche Anzahl von Verbindungen gäbe, zwischen welchen der Unterschied der relativen Menge der constituirenden Theile meistens zu klein wäre, um, selbst bei unseren genauesten Versuchen, bemerklich zu sein. Es sind also vorzüglich diese Gesetze, von welchen die chemischen Proportionen abhängen.

Wir wollen nun die Verhältnisse durchgehen, in welchen sich einfache und zusammengesetzte Atome in der unorganischen Natur, nach den bisher gemachten Erfahrungen, verbinden.

A. Verhältnisse, in welchen sich die Atome einfacher Körper verbinden.

1) Ein Atom von einem Element verbindet sich mit 1, 2, 3 etc. Atomen eines anderen Elementes.

Digitized by Google

Welches die höchste Anzahl von Atomen ist, welche sich auf diese Weise mit einem Atom verbinden kann, ist unbekannt. Gehen wir von der mechanischen Vorstellung von sphärischen Atomen aus, so kann eine Kugel von nicht mehr als 12 gleich grofsen Kugeln berührt werden, die sie dann von allen Seiten umschliefsen. Betrachten wir die Sauerstoff-Verbindungen, welche am besten untersucht sind, so finden wir keine bestimmten höheren Verbindungsgrade als 1 Atom Radikal mit 3 Atomen Sauerstoff. Aber unter den Verbindungen des Schwefels haben wir einige, die höher gehen, z. B. mit Arsenik, und in den graphitartigen Verbindungen des Eisens, Mangans und Nickels mit Kohlenstoff, scheint der letztere in einer grofsen Anzahl von Atomen enthalten zu sein; aber alle diese Verbindungen, in welchen ein Atom vom einen Elemente mit mehr als 4 Atomen vom anderen verbunden ist, sind in der unorganischen Natur schon Seltenheiten, welche sich von den gewöhnlicheren Verhältnissen entfernen.

Bei diesen Verbindungen ist das elektropositive Element gewöhnlich Einheit, und das elektronegative ist darin zu mehreren Multipeln enthalten. Jedoch ist dieſs keine allgemeine Regel, denn wir haben Verbindungen von z. B. einem Atom Schwefel mit 8 Atomen Eisen (erste Schwefelungsstufe des Eisens, T. II. p. 363.), und von einem Atom Schwefel mit 12 Atomen Arsenik im schwarzen oder braunen Schwefelarsenik (ebendaselbst p. 44.), in welchen beiden der Schwefel das negative Element ist.

Bei unseren ersten Forschungen über die chemischen Proportionen in der unorganischen Natur, sah es anfangs aus, als wäre es der Hauptcharakter der unorganischen Verbindungsweise gewesen, daſs in jede Verbindung ein Element nur zu einem Atom eingehen würde. Die Erfahrung hat uns nachher gelehrt, daſs dem nicht so ist, daſs aber die Anzahl der Verbindungs-Verhältnisse nur sehr geringe ist, und daſs zu dem, was ich schon angeführt habe, nur Folgendes noch gefügt werden kann:

2) Zwei Atome eines Elementes können sich

Digitized by Google

mit 3 und mit 5 Atomen eines anderen Elementes verbinden, wobei es am gewöhnlichsten das elektropositive Element ist, welches die 2, und das elektronegative, welches die 3 und die 5 Atome ausmacht.

Aber hierbei entsteht eine höchst interessante Frage, die wir zwar noch nicht mit voller Gewifsheit beantworten können, deren Berührung aber doch von grofser Wichtigkeit ist: Giebt es zusammengesetzte Atome, welche aus 2 Atomen vom einen Elemente und 2 Atomen vom anderen bestehen, oder aus 2 Atomen vom einen Elemente, und 4 oder 6 Atomen vom anderen, welche nicht aus der geringeren Anzahl 1 Atom mit 1, 1 Atom mit 2 und 1 Atom mit 3 bestehen können?

Wasser besteht aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff. Wenn dasselbe ein Atom Sauerstoff aufnimmt, so wird das Wasserstoffsuperoxyd gebildet. Entstehen nun 2 Atome Wasserstoffsuperoxyd, zusammengesetzt aus einem Atom eines jeden Elementes, oder nur ein Atom, zusammengesetzt aus zwei eines jeden Elementes?

Ammoniak besteht, dem Gewichte nach, aus einem Atom Stickstoff und 3 Atomen Wasserstoff, welche, wie wir später sehen werden, dasselbe sind, wie 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumen Wasserstoff, condensirt von 4 Volumen zu zwei (Th. I. p. 788.), so dafs das Ammoniak $1\frac{1}{2}$ Mal sein Volum Wasserstoffgas enthält. Vergleichen wir die Quantitäten Ammoniaks, welche sich mit der einem Atomgewicht entsprechenden Quantität einer Säure, z. B. Schwefelsäure oder Kohlensäure, verbinden, mit wenigen Worten, die Quantität Ammoniaks, welche mit den Säuren neutrale Salze giebt, mit ihrem Atomgewicht, so finden wir, dafs sie 2 Atome Stickstoff und 6 Atome Wasserstoff enthält, gleich wie die Quantität Salpetersäure, wovon das Atomgewicht der Basen gerade neutralisirt wird, 2 Atome Stickstoff und 5 Atome Sauerstoff enthält. Hat man dann nicht eben so gut Ursache, anzunehmen, 1 Atom Ammoniak bestehe aus 2 Atomen

Digitized by Google

Stickstoff und 6 Atomen Wasserstoff, als wir annehmen, daſs das Atom der Salpetersäure aus 2 Atomen Stickstoff und 5 Atomen Sauerstoff bestehe, was nicht bestritten werden kann.

Oxydirte Chlorsäure. Betrachten wir die Verbindungen des Chlors, so finden wir, daſs sich 2 Vol. Chlor mit 1, 3, 5 und 6 Vol. Sauerstoff verbinden, von welchen das letztere die oxydirte Chlorsäure ist. Ich habe im I. Th. p. 513. angeführt, daſs Stadion annahm, sie enthalte 7 Vol. Sauerstoff; aber es ist leicht aus seinen eigenen Angaben zu bestimmen, daſs sie nur 6 enthält. Ich habe gefunden, daſs 100 Th. chlorsaures Kali 39,15 Th. Sauerstoffgas geben, d. h. daſs 100 Theile Chlorkalium 64,339 Th. Sauerstoff entsprechen. Stadion fand, daſs 100 Th. oxydirt chlorsaures Kali 44 Th. Sauerstoffgas und 56 Th. Chlorkalium geben, d. h. daſs 100 Th. Chlorkalium 78,571 Th. Sauerstoff entsprechen. Die ersteren 64,339 sind 5 Atome Sauerstoff, weil die Säure ihren ganzen Gehalt von Sauerstoff fahren lieſs, und 64,339 : 78,571 = 5 : 6,11, also so weit von 7 und so nahe an 6, daſs die letztere Zahl dadurch vollgültig dargethan wird. Wir werden unten ausführlicher erfahren, daſs das Product vom procentischen Sauerstoffgehalt einer Säure, dividirt mit ihrer Sättigungscapacität, die Anzahl von Sauerstoffatomen in der Säure ausdrückt, so daſs eine Säure, welche in neutralen Salzen 3 oder 5 Mal den Sauerstoff der Basis enthält, auch 3 oder 5 Atome Sauerstoff hat. Dieses Verhältniſs findet auch bei der oxydirten Chlorsäure statt; denn sie sättigt eine Quantität Basis, deren Sauerstoff $\frac{1}{6}$ von dem der Säure ist, und sie hinterläſst bei der Zersetzung des Salzes ein neutrales Chlormetall. Man muſs daher diese Säure als aus 2 Atomen Chlor und 6 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt betrachten, so wie die Chlorsäure aus 2 Atomen Chlor und 5 Atomen Sauerstoff besteht. — Ein gleiches Verhältniſs findet sich bei der antimonichten Säure. Antimon hat 3 Oxyde, in welchen sich der Sauerstoff wie 3, 4 und 5 verhält, und in denselben sind, nach dem was ich später anführen werde,

Digitized by Google

wahrscheinlich 2 Atome Radikal verbunden mit 3, 4 und 5 Atomen Sauerstoff. Das mittelste derselben, oder die antimonichte Säure, kann man zusammengesetzt betrachten entweder aus 1 Atom Antimon und 2 Atomen Sauerstoff, oder aus 2 von ersterem und 4 von letzterem. Die letztere Ansicht wird durch die Sättigungscapacität der antimonichten Säure gerechtfertigt, welche $\frac{1}{4}$ von ihrem Sauerstoffgehalt ist, so wie die der Antimonsäure $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt ist.

Aber dieſs mag genug sein, um zu zeigen, daſs in der Natur die Construction der zusammengesetzten Atome vielleicht nicht denselben Grad von Einfachheit hat, zu welcher sie durch die Vergleichung der relativen Gewichte der verbundenen Körper in der Berechnung reducirt werden kann, für welche die Zusammensetzung 1:3 oder 2:6 völlig einerlei ist.

Ob bei der Verbindung der elementaren Atome zu zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung noch andere, als die beiden vorhin angeführten Verhältnisse, nämlich 1 Atom des einen Elementes zu 1, 2, 3 etc. Atomen eines anderen, und 2 Atome eines Elementes zu 3 und 5 Atomen eines anderen, in der unorganischen Natur vorkomme, ist von der Erfahrung noch nicht erwiesen. Je gröſser aber die Anzahl von Atomen wird, und je mehr die Atomenzahlen eines jeden Elementes sich einander nähern, um so mehr entfernt man sich von solchen bestimmten Verhältnissen, welche die binären Verbindungen der unorganischen Natur charakterisiren, und man gelangt endlich zu solchen, wie wir sie in der organischen Natur finden.

B. Verhältnisse, in welchen sich zusammengesetzte Atome verbinden.

Wenn sich zusammengesetzte Atome der ersten Ordnung zu einem zusammengesetzten Atom der zweiten verbinden, so folgen sie denselben Gesetzen, welche ich für die einfachen Atome angeführt habe, aber mit Einschrän-

Digitized by Google

kungen, welche verhindern, dafs sie sich in so vielen Verhältnissen verbinden, als ohne jene denkbar wären. Diese Einschränkungen rühren davon her, dafs wenn sich zusammengesetzte Atome verbinden, sie entweder den elektronegativen, oder seltener den elektropositiven Bestandtheil gemeinschaftlich haben, und die Verhältnisse, in welchen sich dann diese Atome vereinigen, werden von dem gemeinschaftlichen Elemente auf eine solche Weise bestimmt, dafs sich die Quantität des gemeinschaftlichen Elementes in dem einen zur Quantität desselben Elementes in dem anderen auf eine der drei folgenden Arten verhält:

α) Wie sich 1 verhält zu 1, 2, 3, 4, 5, 6 etc., d. h. das eine ist ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von dem anderen.

Dieses ist das gewöhnlichste Verhältnifs, und es findet in weit mehr als $\frac{9}{10}$ der bekannten Fälle statt. Als Probe, wie das gemeinschaftliche Element, welches gewöhnlich der elektronegativste Bestandtheil der Verbindung ist, die Anzahl der sich verbindenden zusammengesetzten Atome bestimmt, kann ich an die Veränderungen im Neutralitätsverhältnifs erinnern, welche sich zeigen, wenn ein neutrales Oxydulsalz Gelegenheit hat, sich an der Luft zu oxydiren.

β) Wie 3 sich verhält zu 2, oder höchst selten wie 3 sich verhält zu 4.

Das erstere von diesen (3:2) findet statt, wenn sich niedrigere Säurestufen, die aus 2 Atomen Radikal und 3 Atomen Sauerstoff bestehen, mit Basen verbinden. Es trifft auch bisweilen, aber als seltene Ausnahme, bei den Verbindungen der Basen mit Säuren ein, die aus 1 Atom Radikal auf 3 Atome Sauerstoff bestehen. Das letztere dagegen (3:4) entsteht, wenn eine der erwähnten niedrigeren Säurestufen mit Basis übersättigt wird. Bis jetzt ist nur ein einziges Beispiel bekannt, nämlich Viertel salpetrichtsaures Bleioxyd (Th. II. p. 813.).

γ) Wie 5 sich verhält zu 2, 3, 4, $4\frac{1}{2}$ und 6.

Digitized by Google

Diese machen die neutralen und in mehreren verschiedenen Graden basischen Salze aus, die aus den Verbindungen von Basen mit Säuren entspringen, welche 2 Atome Radikal und 5 Atome Sauerstoff enthalten, oder aus den Verbindungen von Schwefelbasen mit solchen elektronegativen Schwefelmetallen, welche 5 Atome Schwefel enthalten.

Wenn diese bestimmten Verhältnisse zwischen den Quantitäten des gemeinschaftlichen, meistens elektronegativsten Elementes verbundener Körper auf der einen Seite verhindern, dafs sich zusammengesetzte Atome in gewissen einfachen Verhältnissen verbinden, dafs sich z. B. ein Atom Schwefelsäure nicht mit 2 Atomen Eisenoxydul verbinden kann, so ist damit auf der anderen Seite gegeben, dafs, zur Erhaltung eines solchen multipeln Verhältnisses, zusammengesetzte Atome sich in einer relativen Anzahl verbinden, welche für die einfachen noch nicht bekannt ist, nämlich 3 Atome des einen mit 4 Atomen des anderen. Dieses Verhältnifs ist indessen selten, und kommt meistens im Mineralreich da vor, wo während des langsamen Festwerdens der Erdmasse Verwandtschaften ungestört wirken konnten, die zu schwach sind, um sich bei dem tumultuarischen Gange der chemischen Prozesse in unseren Laboratorien äufsern zu können.

Auch mufs ich bei dieser Gelegenheit ein Verbindungs-Verhältnifs anmerken, welches bis jetzt in der unorganischen Natur ganz allein steht, nämlich das der Kalkerde zur Phosphorsäure in demjenigen phosphorsauren Kalke, welcher in den Knochen der Thiere und in der Asche der Pflanzen vorkommt. Er besteht aus 8 Atomen Kalkerde, verbunden mit 3 Atomen Phosphorsäure, und kann auf künstlichem Wege mit gröfserer Leichtigkeit hervorgebracht werden, als das gewöhnliche basische Salz, das aus 3 Atomen Kalkerde mit 2 Atomen Phosphorsäure besteht. Ich habe schon bei der Beschreibung dieses Salzes unsere Vermuthung angeführt, dafs diese Zusammensetzung mit der Anwendung dieses Salzes, welche die organische Natur davon macht, im Zusammenhange stehen könne.

Digitized by Google

Was ich von zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung aufgeführt habe, gilt auch allen Theilen nach, wenn zusammengesetzte Atome der zweiten Ordnung zusammengesetzte Atome der dritten hervorbringen. Als Proben führe ich folgende an:

1) In einer Verbindung aus zwei Atomen der zweiten Ordnung, die ein gemeinschaftliches elektronegatives Element haben, z. B. in einer Verbindung zweier Salze, von derselben Säure aber mit verschiedenen Basen, ist die Anzahl der Sauerstoffatome in der einen Basis ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von derselben Zahl in der anderen, und die Säure in dem einen Salze folglich ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von der Säure in dem anderen. In dem Alaun und in dem Feldspath ist die Anzahl der Sauerstoffatome der Thonerde die dreifache von der der Sauerstoffatome des Kali's; und eben so ist die mit der Thonerde verbundene Quantität von Schwefelsäure und von Kieselsäure die dreifache von der mit dem Kali verbundenen. In dem weinsauren Kali-Natron enthalten die beiden Alkalien dieselbe Anzahl von Sauerstoffatomen, und sind folglich mit derselben Atomen-Anzahl von Weinsäure verbunden.

2) In Verbindungen aus zusammengesetzten Atomen der zweiten Ordnung, worin das elektropositive Element gemeinschaftlich ist, wie z. B. in den Verbindungen zweier Salze von derselben Basis und verschiedenen Säuren, ist die Anzahl der Sauerstoffatome in dem Theile des elektropositiven Körpers, das heifst, in der Basis, welche mit einer der Säuren verbunden ist, ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von derselben Anzahl in der anderen, mit der zweiten Säure verbundenen Portion Basis, oder auch, es ist die Anzahl von Sauerstoffatomen in dem einen der zusammengesetzten Atome von der zweiten Ordnung (das heifst, der Sauerstoff der Säure gezählt zu dem der Base in dem einen der verbundenen Salze) ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von der Anzahl von Sauerstoffatomen in dem anderen. Diese Art von Verbindung ist ziemlich selten; wir haben übrigens Beispiele

Digitized by Google

davon in dem Datholit, einer Verbindung von borsaurer mit kieselsaurer Kalkerde, worin letztere zwischen Borsäure und Kieselsäure gleich vertheilt ist; in dem blauen, kohlensauren Kupferoxyd und in der *Magnesia alba*, in welchen die Base zwischen die Kohlensäure und das Wasser so vertheilt ist, dafs in dem ersteren Salze die Säure zwei Mal, und in dem letzteren drei Mal so viel davon aufnimmt, wie das Wasser; in dem Topas, einer Verbindung von basischem Fluoraluminium mit kieselsaurer Thonerde, worin der Sauerstoff im basischen Fluorür $\frac{1}{3}$ von dem im kieselsauren Salze ist.

Wir haben nun die bis jetzt entdeckten Gesetze durchgegangen, nach welchen die Verbindungen der sowohl einfachen als zusammengesetzten Atome in der unorganischen Natur begrenzt sind, und in der Kenntnifs dieser Gesetze besteht die Theorie von den chemischen Proportionen. Um zu entdecken, ob es noch andere Modificationen dieser Gesetze, als wir eben angeführt haben, giebt, bedarf es einer noch ausgedehnteren Erfahrung, als wir bis jetzt haben.

Wir kennen nicht die Ursache der den Verbindungen der Atome unter sich angewiesenen Grenzen, und wir können in dieser Hinsicht nicht einmal eine zulässige Vermuthung äufsern. Vielleicht mag in Zukunft diese Materie durch das Studium der geometrischen Form der zusammengesetzten Atome aufgeklärt werden.

Verbindungen der Gase; Volum-Theorie.

Die Erfahrung hat gelehrt, dafs, gleich wie sich die Elemente dem Gewichte nach in bestimmten und multipeln Proportionen verbinden, sie sich auch auf analoge Weise dem Volumen nach vereinigen, wenn sie sich in Gasgestalt befinden; so dafs sich ein Volumen eines Elementes entweder mit einem gleichen, oder mit 2, 3, 4 und mehr Volumen eines anderen gasförmigen Elementes verbindet. Wenn wir die von den Verbindungen der gasförmigen Körper bekannten Erscheinungen mit einan-

Digitized by Google

der vergleichen, so entdecken wir dieselben Gesetze der bestimmten Proportionen, welche wir so eben aus ihren Proportionen dem Gewichte nach abgeleitet haben; hierdurch haben wir eine Vorstellungsart für die Körper, wenn sie sich in Gasgestalt mit einander verbinden sollen. Ich werde sie die Volumtheorie nennen, zum Unterschiede von der Corpuscular-theorie, nach welcher man sich die Körper in festem Zustande vorstellt. Die Verbindungsstufen sind nach diesen beiden Theorien vollkommen dieselben, und was in der einen Atom genannt wird, heifst in der anderen Volum.

Mehrere Gelehrte haben Zweifel über die Identität der Atome und Volume erhoben; da aber die beiden Theorien nur Vorstellungsarten für die sich verbindenden Elemente sind, wodurch wir die Erscheinungen besser verstehen, und man nicht damit den wirklichen Vorgang in der Natur zu erklären bezweckt, so sind sie gut, wenn sie die einfachsten Erklärungen geben. Es würde also kein Vorzug von derjenigen sein, nach welcher man Atom und Volum als Brüche des einen vom anderen betrachtete. So hat man angenommen, das Wasser sei aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Wasserstoff zusammengesetzt; da es aber zwei Volume des letzteren Gases auf ein Volum des ersteren enthält, so schlofs man daraus, in dem Wasserstoffe und den brennbaren Körpern überhaupt habe das Volum nur die Hälfte vom Gewichte des Atoms, während im Sauerstoff Volum und Atom dasselbe Gewicht haben. Da dieſs nur eine willkührliche Annahme ist, deren Richtigkeit nicht einmal geprüft werden kann, so scheint es mir viel einfacher und der Wahrscheinlichkeit angemessener zu sein, dieselbe Beziehung von Gewicht zwischen dem Volum und Atom in den brennbaren Körpern, wie im Sauerstoff anzunehmen, weil Nichts ist, was eine Verschiedenheit zwischen denselben vermuthen läfst. Betrachtet man das Wasser als aus zwei Atomen Radikal und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt, so fallen die Corpuscular- und die Volum-Theorie zusammen, so dafs also ihre Verschiedenheit nur in dem Aggre-

Digitized by Google

gationszustand, in welchem sie uns die Körper vorstellen, besteht.

Obgleich auf den ersten Anblick die Volumtheorie leichter scheint durch Thatsachen bewiesen werden zu können, so sind diese doch so selten, daſs man aus einer sehr kleinen Anzahl alle anderen abzuleiten genöthigt ist. Wir kennen erst vier elementare Körper, deren Volum wir in Gasgestalt messen können, nämlich den Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und das Chlor. Das Volum anderer Körper, wie z. B. das des Kohlenstoffs, kann auf indirecte Weise gemessen werden. Wenn sich das Sauerstoffgas, um Kohlenoxydgas zu bilden, mit Kohlenstoff verbindet, so verdoppelt es sein Volum; woraus wir schlieſsen, daſs das hinzugekommene Volum das des Kohlenstoffs ist. Indessen werden wir weiter unten sehen, daſs dieser Schluſs nicht richtig sein könnte. Die Volume der meisten Gase können also nicht durch directe Mittel gemessen werden; man muſs sie hypothetisch berechnen nach den Gewichten der Verbindungen dieser Körper mit dem Sauerstoff, dessen Volum uns als Basis der Vergleichung und des Maaſses für alle übrigen Körper dient.

Die Gesetze für die gasförmigen Verbindungen müssen nothwendig dieselben sein, wie für die Verbindungen der festen oder flüssigen Substanzen, das heiſst, es muſs in den zusammengesetzten Volumen, der ersten Ordnung, ein Volum des einen Elementes mit 1, 2, 3 etc. Volumen eines anderen Elementes verbunden sein. Hierbei finden jedoch dieselben Verhältnisse von 2 Volumen mit 3 und 5 statt, deren wir eben bei der Atomtheorie erwähnt haben, und wovon die Sauerstoff-Verbindungen des Chlors und Stickstoffs wohlbekannte Beispiele geben.

Bei den Verbindungen der zusammengesetzten Volume der zweiten Ordnung kann es hinsichtlich der Volum-Verhältnisse Ausnahmen von der Regel geben, welche daher rühren, daſs ein Theil der elementaren Körper dasselbe Volumen nach ihrer Vereinigung beibehalten, und andere sich so condensiren, daſs ihr halbes oder selbst ihr ganzes Volum verschwindet. Folglich verbindet sich bis-

Digitized by Google

weilen ein zusammengesetztes Volumen mit z. B. $\frac{2}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Volumen von einem anderen zusammengesetzten Gase; aber diese Ausnahme ist nur scheinbar und verschwindet, sobald man diese Elemente auf ihre ursprünglichen Volume zurückbringt.

Die Corpuscular-theorie hat vor der Volumtheorie den Vorzug, sich weiter zu erstrecken. Ein grofser Theil der unorganischen Verbindungen und die meisten organischen Substanzen können nicht in Gaszustand versetzt werden, und zersetzen sich unter der zur Gasbildung nöthigen Temperatur. Deshalb beschränkt sich die Volumtheorie hauptsächlich auf die zusammengesetzten unorganischen Körper der ersten Ordnung; aber es ist die Corpuscular-theorie, welche zu erklären hat, was ein Gas ist, und diese Definition macht den Uebergang zur anderen Theorie.

Die Corpuscular-theorie stellt die Gase als aus festen Atomen zusammengesetzt dar, welche sich durch eine, noch nicht auf befriedigende Weise zu erklärende Ursache einander abstofsen und sich soviel wie möglich von einander zu entfernen suchen. Wir schreiben diese Erscheinung dem Wärmestoff zu (dessen Natur uns so wenig bekannt ist, und der sich, in gebundenem Zustande, unseren Sinnen ganz entzieht), um so mehr, als die Expansivkraft der Gase durch Hinzufügung von freiem Wärmestoff vermehrt wird. Ich verweise hier auf das schon im Th. I. p. 34. darüber Angeführte. Die Erscheinungen der chemischen Proportionen scheinen zu beweisen, dafs jedes Gas eines einfachen Körpers in einem gleichen Volumen, gemessen bei derselben Temperatur und Pression, eine gleiche Anzahl von Atomen enthalte; denn im entgegengesetzten Falle könnten die Corpuscular- und die Volum-Theorie nicht gleichen Schritt halten, und würden im Gegentheil zu verschiedenen Resultaten führen.

In den Gasen der zusammengesetzten Körper ist die Anzahl von elementaren Atomen gleich oder höher, als die der elementaren Atome in den einfachen Gasen; aber die Anzahl der zusammengesetzten Atome ist immer unter der der letzteren. Es ist wahrscheinlich dieser Umstand

Digitized by Google

die Ursache, daſs einige gasförmige Substanzen ihr Volumen im Augenblicke der chemischen Verbindung verringern, weil die Repulsivkraft des einen oder aller Elemente durch die Juxtaposition des Atoms von einem anderen Elemente vermindert ist, so daſs sie ein Bruch von dem wird, was sie ursprünglich war. Vielleicht werden wir einst dahin gelangen, vorauszusehen, wann eine Condensation statt haben muſs, so wie auch ihren Grad. Nach der wenigen Erfahrung, welche wir bis jetzt haben, scheint es, daſs wenn sich zwei gasförmige Elemente mit einander zu gleichen Volumen verbinden, wenigstens in den meisten Fällen keine Condensation statt habe, daſs, wenn sich aber zwei Volume eines Elementes mit einem eines anderen verbinden, eine Condensation von einem Volumen statt finde, so daſs die drei Volume nach der chemischen Verbindung nur zwei ausmachen u. s. w. Ich sage, daſs dieſs so scheine, weil diese Erscheinung noch nicht so untersucht worden ist, daſs sich etwas mit einiger Gewiſsheit darüber aussprechen lieſse.

Es ist übrigens einleuchtend, daſs in einem aus zwei Elementen zusammengesetzten Gase, wobei keine Condensation statt gefunden hat, die Anzahl der zusammengesetzten Atome halb so groſs ist, wie die der einfachen Atome in demselben Volumen vor der Verbindung. Dasselbe gilt für ein, aus zwei Volumen eines, und einem Volumen eines anderen Elementes zusammengesetztes Gas, wobei Condensation von einem Volumen statt fand; denn in diesem Gase füllen die festen, aus drei elementaren zusammengesetzten Atome einen Raum aus, welcher zuvor von einer doppelten Anzahl elementarer Atome eingenommen war. Darum ist in den zusammengesetzten Atomen der Abstand zwischen den Atomen gröſser geworden, als in den einfachen Gasen; es ist aber auch anzunehmen, die Repulsivkraft müsse mit dem Volumen des zusammengesetzten Atomes zunehmen. Es scheint, daſs in diesem Falle die Repulsivkraft von der geometrischen Form des zusammengesetzten Atomes influirt werde, wie die Condensation zunehmen müſste, in dem Maaſse, als ein

Digitized by Google

gröfserer Theil der Oberfläche der elementaren Atome in dem Inneren des zusammengesetzten Atomes verborgen, und dadurch verhindert ist, einen entsprechenden Theil seiner Repulsivkraft auf die anderen Atome auszuüben. Es wäre sonst schwer einzusehen, warum die Condensation der gasförmigen Substanzen, aufser ihrer Verbindung, immer einer der einfachsten Brüche von ihrem ursprünglichen Volumen ist, wie es uns die Erfahrung zeigt *).

Nach-

*) Es ist oft recht interessant, die relative Anzahl von zusammengesetzten Atomen, welche nach diesen hypothetischen Gesichtspunkten ein zusammengesetztes Gas enthalten mufs, zu untersuchen. Man findet dabei, dafs, wenn sich zwei einfache gasförmige Körper verbinden, die Anzahl der zusammengesetzten Atome anfangs auf die Hälfte von der der elementaren Atome in demselben Volumen zurückgeführt ist; aber in dem Maafse, als einfache Atome hinzukommen, und als folglich die zusammengesetzten Atome an Volumen zunehmen, stofsen sie sich auch in gröfseren Abständen ab, und es vermindert sich ihre Anzahl in einem gegebenen Volumen. Aber diese Vergröfserung der Abstände geht nicht in kleinen Abstufungen vor sich, sondern geschieht in grofsen Sprüngen von einem Verhältnifs zu einem anderen vom anfänglichen Volumen. Von den Gasen, deren Condensation wir nun kennen oder zu kennen glauben, möchten folgende Beispiele hier angeführt zu werden verdienen:

1. Ein Volumen eines jeden Gases ohne Condensation verbunden: Stickstoffoxyd, Kohlenoxyd, Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure.
2. Ein Volumen von einem jeden, condensirt zu einem Volumen (d. h. das Ganze zu $\frac{1}{2}$ reducirt): Cyangas, Phosgengas (aus 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Kohlenoxyd).
3. Ein Volumen des einen und zwei Volumen des anderen, condensirt zu 2 Volumen (d. h. reducirt zu $\frac{2}{3}$): Wassergas, Stickstoffoxydul, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure.
4. Ein Volumen von einem und zwei Volumen vom anderen, condensirt zu einem Volumen (reducirt zu $\frac{1}{3}$): ölbildendes Gas (2 Vol. Wasserstoff, 1 Vol. Kohlenstoff).
5. Ein Volumen von einem und drei Volumen von einem anderen, condensirt zu zwei (reducirt zu $\frac{1}{2}$): Ammoniakgas.
6. Zwei Volumen von einem und drei Volumen von einem anderen, condensirt zu drei Volumen (reducirt zu $\frac{2}{3}$): chlorichte Säure (aus 2 Chlorgas und 3 Sauerstoffgas).

Digitized by Google

Nachdem wir nun die ersten Grundzüge der mechanischen Ansicht von der Ursache der chemischen Proportionen entworfen haben, wollen wir übergehen zur Untersuchung der Kräfte, worauf die gegenseitigen Verbindungen der Körper beruhen; und da die Verbrennung diejenige Vereinigungs-Erscheinung ist, welche am meisten die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt hat, und die am meisten studirt worden ist, so werden wir uns mit derselben vorzugsweise beschäftigen.

III. Entwickelung der elektrochemischen Theorie, so wie sie aus der bisher gesammelten Erfahrung zu folgen scheint.

Die Theorie von der Verbrennung und den sie begleitenden Erscheinungen ist immer die Basis der chemischen Theorie gewesen, und sie wird es auch wahrscheinlich für immer bleiben. In allen Entwickelungs-Perioden der Chemie hat man das Unzureichende unserer Begriffe davon erkannt, und indem man sie mit den beständig an Anzahl zunehmenden Thatsachen in Einklang zu bringen sich bestrebte, suchte man ihnen den höchsten möglichen Grad von Wahrscheinlichkeit zu geben; aber nie hat man mehr als jetzt gefühlt, wie unvollkommen in dieser Hinsicht unsere Kenntnisse sind, und nie war es nothwendiger zu untersuchen, bis zu welchem Grade die bis jetzt angenommenen Prinzipien unrichtig und der Erfahrung widerstreitend sind. Aber obgleich wir nicht ohne Hoffnung sind, Materialien zur Vervollkommnung der Theorie erlangen zu können, so sind wir doch weit entfernt

---

7. Ein Volumen von einem und vier Volumen von einem anderen, condensirt zu zwei (reducirt zu $\frac{2}{3}$): Kohlenwasserstoffgas im Minimum (aus 1 Kohlenstoff und 4 Wasserstoff).

Von diesen einfachen Verhältnissen macht, nach H. Davy's Untersuchung, das Chloroxyd eine besondere Ausnahme. Es ist zusammengesetzt aus 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, condensirt zu $2\frac{1}{2}$ Vol. Chloroxydgas.

Digitized by Google

zu behaupten, dafs die zur Zeit durch die Vermehrung unserer Kenntnisse herbeigeführten Veränderungen für die Zukunft beibehalten werden, zumal wenn die Wissenschaft fortfährt gleich rasche Fortschritte zu thun, wie es in diesen letzteren Zeiten der Fall war.

Werfen wir nun einen Blick auf die älteren Theorien von der Verbrennung. Stahl erklärte sie durch das Entweichen der Brennbarkeit; er machte aus dieser Eigenschaft eine Substanz, welche er Phlogiston nannte, welches, indem es entwich, das Feuer hervorbrachte. Es ist bekannt, mit welchem Scharfsinne er sich dieser Theorie zur Erklärung der zu seiner Zeit bekannten Erscheinungen bediente, so dafs sie dem Bedarfe der Wissenschaft mehr als ein halbes Jahrhundert lang hinreichte. Bayen bemerkte endlich, dafs es unmöglich sei, nach Stahl's Theorie die Reduction des Quecksilberoxyds ohne Zusatz einer brennbaren Substanz zu erklären; und Lavoisier, welcher den vollen Werth dieser Bemerkung auffafste, bewies hierauf durch bewundernswürdige Versuche, dafs die Vernichtung der Brennbarkeit, statt von einem Verluste einer Substanz begleitet zu sein, in einer Verbindung mit einem wägbaren, aber gasförmigen Körper bestehe, welchem er den Namen Oxygène gab. Die Gewohnheit einer Meinung erzeugt oft die völlige Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit; sie verbirgt die schwächeren Theile davon und macht uns unfähig, die Beweise dagegen anzunehmen. So erhielt auch die von Lavoisier gegebene neue Erklärung, obgleich sie eigentlich nur die Angabe einer Thatsache war, die jeder Chemiker selbst bestätigen konnte, im Anfange nicht allgemeinen Beifall. Es waren lange Streitigkeiten nöthig, um einen grofsen Theil der Zeitgenossen dieses Gelehrten von der Wahrheit der von ihm angegebenen Erscheinung und von der Richtigkeit der von ihm daraus gezogenen Schlüsse zu überzeugen. Jetzt hat man längst schon die Vorstellung vom Brennbaren, als einer Substanz, gänzlich verlassen; das Phlogiston hat in der Chemie nur noch eine historische Stelle, und für uns ist es entschieden bewiesen, dafs

Digitized by Google

die Verbrennung in einer mit Erscheinung von Feuer begleiteten Verbindung des Sauerstoffs mit dem brennbaren Körper besteht.

Lavoisier suchte hauptsächlich durch Beweise seine neue Ansicht von der Natur der Verbrennung zu entwikkeln und zu vertheidigen. Er liefs die Erscheinung von Feuer nicht aufser Acht; aber derjenige, welcher der Entwickelung seiner Ideen folgt, findet, dafs er sie nur als Nebensache behandelt. In vielen Fällen hatte das absorbirte Sauerstoffgas feste Gestalt angenommen, und sein in Freiheit gesetzter gebundener Wärmestoff hatte dann das Feuer hervorgebracht. Da aber in der antiphlogistischen Chemie Licht und Wärme verschiedene Substanzen sind, so entstand die Schwierigkeit, die Quelle des Lichtes zu finden. Aber die Wuth bürgerlicher Unruhen liefs Lavoisier nicht zum Ziele seiner grofsen Arbeiten gelangen. Er kam um in der Blüthe seiner Jahre, ohne das begonnene Werk vollenden zu können. Hätte ihm die Benutzung der Mittel zu Gebote gestanden, welche uns heute die zahlreichen Erfahrungen und erstaunenswürdigen Entdeckungen darbieten, welche Früchte hätte nicht die Wissenschaft von den Arbeiten dieses geistvollen Mannes erndten können, der zuerst beobachtete, was die meisten seiner Zeitgenossen erst nach langen Streitigkeiten erkennen konnten!

Gren wollte die Schwierigkeit, welche die Erklärung vom Ursprunge des Feuers in Lavoisier's Theorie hatte, dadurch heben, dafs er das Brennbare wieder zu einem materiellen Körper machte. Er nahm an, das mit einem Körper verbundene Licht mache ihn brennbar, es entweiche bei der Oxydation und verbinde sich mit dem vom absorbirten Sauerstoffgase frei gewordenen Wärmestoff. Diese Veränderung in der Theorie ist niemals weder allgemein angenommen, noch je bestritten worden.

Man machte bald die Beobachtung, dafs die Kohle bei dem Verbrennen im Sauerstoffgase das Volum des letzteren nicht verändert, indem sie es in Kohlensäuregas verwandelt; dafs aber, ungeachtet das Sauerstoffgas keine

Digitized by Google

Volum-Verminderung erleidet und die Kohle aus dem festen Zustande in den gasförmigen übergeht, dabei eine sehr starke Temperatur-Erhöhung entsteht. Es findet hier keine Consolidation statt, welcher das Freiwerden der Wärme zugeschrieben werden könnte; im Gegentheil verliert die Kohle ihre feste Gestalt und nimmt die gasförmige an. Man dachte sich dann, die specifische Wärme des Kohlensäuregases sei geringer als die des Sauerstoffgases und der Kohle vor ihrer Vereinigung, und dieser Unterschied bewirke die Erhöhung der Temperatur. Man kannte damals nicht die specifische Wärme dieser Körper, oder es waren vielmehr die Versuche, welche man zu ihrer Entdeckung anstellte, oft zu unvollkommen, als dafs ihre Resultate Vertrauen verdient hätten. Da sie indessen nicht das Gegentheil bewiesen, so hielt man diese Erklärung für zulässig, und so viel man aus den Schriften der meisten noch lebenden Chemiker schliefsen kann, hat sie ihnen bis jetzt als wahrscheinlich geschienen; aber unsere Erfahrung hat auch über diesen Punkt Aufklärungen erhalten, welche uns in den Stand setzen, diese Hypothese besser zu prüfen. Wir kennen jetzt die specifische Wärme mehrerer gasförmigen Substanzen, und der Aggregationszustand setzt der Bestimmung des wahren Werthes in den Veränderungen dieser Wärme keine Hindernisse mehr entgegen. Nach den Versuchen von Delaroche und Bérard, die mit aller, Vertrauen erregenden Sorgfalt angestellt sind, ist die specifische Wärme des Sauerstoffgases 0,9765, und die des Kohlensäuregases 1,2583, die Wärme der atmosphärischen Luft als Einheit angenommen. Hieraus folgt, dafs das Kohlensäuregas, indem es eine gröfsere specifische Wärme als das Sauerstoffgas hat, Wärmestoff hat absorbiren müssen, um sich bei seiner eigenen Temperatur zu erhalten; es mufs also der Unterschied zwischen der specifischen Wärme der Kohle und der des Kohlensäuregases grofs genug gewesen sein, um diese Erhöhung der Temperatur bis zur Feuer-Erscheinung zu bewirken. Aber die specifische Wärme der Kohle verglichen mit der eines als Einheit angenommenen Ge-

Digitized by Google

wichtes Wasser) ist 0,26, die des Kohlensäuregases ist 0,221, und die des Sauerstoffgases 0,236. Die Kohlensäure ist, mit Weglassung der Brüche, zusammengesetzt aus 27 Kohlenstoff und 73 Sauerstoff. Unter Voraussetzung, dafs bei der Vereinigung der beiden Elemente sie keine Veränderung in ihrer specifischen Wärme erleiden, mufs die der Verbindung 0,232 sein; aber der Versuch gab 0,221. Aufserdem, dafs dieser Unterschied nicht so grofs ist, dafs er nicht von einem Beobachtungsfehler herrühren könne, scheint es einleuchtend genug zu sein, dafs er nicht hinreicht, um die intensive Wärme zu erklären, die bei der Verbrennung der Kohle in Sauerstoffgas hervorgebracht wird.

Man könnte sagen, das Feuer sei hier durch eine, im Sauerstoffgase gröfsere, als im Kohlensäuregase gebundene Wärme hervorgebracht; aber diese Erklärung stützte sich auf keinen besseren Grund, weil das Sauerstoffgas sein Volum ohne Veränderung beibehält, und die Kohle, die sich zu Gas ausdehnt, eine neue Quantität Wärmestoff binden mufs. Man kann da kein Freiwerden von Wärmestoff annehmen, wo im Gegentheil eine Absorbtion von gebundenem Wärmestoff statt findet.

Aber wir wollen ein anderes Beispiel wählen, dessen Resultat noch auffallender ist, nämlich die Verbrennung des Wasserstoffgases. Die specifische Wärme eines Theiles Wasser ist immer als 1,000 angenommen; in 100 Th. Wassers müssen also 100,000 specifische Wärme enthalten sein. Wir haben gesehen, dafs die specifische Wärme des Sauerstoffgases 0,2361 ist; die des Wasserstoffgases, verglichen mit der eines gleichen Gewichtes Wasser, ist 3,2936. In 100 Th. Wasser sind 11,1 Th. Wasserstoff, deren specifische Wärme durch 36,55 vorgestellt werden kann, und 88,9 Th. Sauerstoff enthalten, deren specifische Wärme 20,99 ist. $20{,}99 + 36{,}55 = 57{,}54$, die specifische Wärme des zur Bildung von 100 Th. Wasser nöthigen Gemenges aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas. Nach der Vereinigung entsteht gasförmiges Wasser das durch die heftige Hitze zu einem viel Mal gröfseren

Digitized by Google

Volum, als das Gemenge der gasförmigen Elemente hat, ausgedehnt ist. Aber die specifische Wärme dieses erkalteten und flüssig gewordenen Wassers ist 100, das heifst, 42,46 mehr, als die seiner beiden Elemente im Gaszustande. Woher kommt nun diese aufserordentliche Quantität entbundener Wärme bei der Verbrennung des Wasserstoffgases? Sie beruht nicht auf einer Veränderung in der specifischen Wärme, denn diese müfste einen hohen Grad von Kälte hervorbringen; auch nicht auf einem Freiwerden des Wärmestoffs, welcher dem Sauerstoffe und Wasserstoffe die Gasgestalt giebt, weil das Wasser, in dem Augenblick, wo es sich bildet, ein viel Mal gröfseres Volum hat, als seine beiden Elemente hatten, und die Condensation des Wassers nur die Folge der Abkühlung durch die umgebenden Körper ist. Wenn also die Versuche, die uns hier zur Grundlage dienen, nicht zu unrichtig sind, so müssen alle, bis jetzt über den Ursprung des Feuers gegebenen Erklärungen mangelhaft sein, und wir sind daher genöthigt andere aufzusuchen.

Kunkel hatte schon bemerkt, dafs die Metalle, mit Schwefel erhitzt, sich mit demselben unter Feuer-Entwickelung verbinden, die er mit der durch Salpeter bewirkten verglich, woraus er schlofs, dafs der Schwefel in seiner Natur mit jenem etwas Aehnliches haben müsse. Auf diese, seit der ersten Periode der antiphlogistischen Chemie in Vergessenheit gerathene Erscheinung, wurde durch einige holländische Chemiker wieder aufmerksam gemacht, und sie erschien um so merkwürdiger, als diese Thatsache mit der Theorie im Widerspruche stand, welche das Feuer allein der Oxydation zuschreibt, und die Erscheinung doch hier durch die Vereinigung zweier festen Körper hervorgebracht wurde. Einige Gelehrte wollten zwar diese Erscheinung durch die Gegenwart einer gewissen Menge Luft oder Wasser zuschreiben, das durch die gegenseitige Einwirkung des Metalles und des Schwefels zersetzt würde; aber die Erfahrung entschied bald dahin, dafs diese Annahme ungegründet sei; und jetzt wissen wir, dafs die Vereinigung der Metalle mit Schwefel

Digitized by Google

von derselben Feuer-Erscheinung begleitet ist, wie bei ihrer Oxydation, und dafs dieses Feuer dasselbe bleibe, wenn das erhitzte Metall der Einwirkung des flüssigen oder des, sei es durch Wärme oder Verbindung mit Wasserstoff, in Gas verwandelten Schwefels ausgesetzt wird. Die in diesen Fällen bewirkte Verbrennung ist durchaus dieselbe wie die bei der Oxydation, und der Unterschied liegt nur in dem Körper, womit sich das Metall verbindet. Ferner hat die Erfahrung gezeigt, dafs die Vereinigung zweier Metalle unter sich von Feuer begleitet sein kann; und eben so sah man eine Base, in dem Gase einer Säure erhitzt, sich entzünden und einen Augenblick brennen, indem sie ein Salz bildete. Es ist schon längst bekannt, dafs die rauchende Schwefelsäure, mit kaustischer Talkerde zusammengebracht, sich mit derselben unter einer Temperatur-Erhöhung verbindet, die das Gemische zum Glühen bringt. Kurz, die Erfahrung hat erwiesen, dafs sich bei jeder chemischen Vereinigung, die unter Umständen vor sich geht, die zum Wahrnehmen von entwickelter Wärme günstig sind, Wärme frei wird, und dafs bei der Sättigung der stärksten Verwandtschaften die Temperatur oft bis zu Weifsglühhitze steigt, während die schwächsten sie nur um einige Grade steigen machen.

Aber die Erfahrung hat auch gezeigt, dafs die Erscheinung des Feuers bisweilen durch schon vereinigte Körper hervorgebracht werden kann, ohne dafs weder etwas hinzukommt, noch entweicht, und dafs dann die Verbindung ihr Bestreben, sich mit andern Körpern zu vereinigen, verliert. Wir wissen, dafs diefs bei der Zirconerde, dem Chromoxydul, dem Eisenoxyd, einigen antimonsauren und antimonichtsauren Metallsalzen, dem Gadolinit u. s. w. der Fall ist, und wir haben Grund zu glauben, dafs das Widerstreben einiger Körper, sich, nachdem sie dem Feuer ausgesetzt waren, zu verbinden oder aufzulösen, von einer ähnlichen Veränderung abzuleiten ist, wenn auch die Temperatur-Erhöhung nicht stark genug war, um das Erglühen zu bewirken. Wir finden

Digitized by Google

diese Art von Unauflöslichkeit, nach der Calcination, bei der Thonerde, dem Eisenoxydul, der Titansäure u. s. w.

Die antiphlogistische Erklärung der Verbrennung mufs demnach auf folgende Art modificirt werden: 1) dafs, wenn man unter Verbrennung die von Feuer begleitete Vereinigung der Körper versteht, sie nicht allein den Verbindungen mit dem Sauerstoff angehört, sondern dafs sie, unter günstigen Umständen, bei den Verbindungen der meisten Körper statt haben kann; 2) dafs das Licht und die Wärme, welche dabei erscheinen, weder in einer Veränderung in der Dichtigkeit der Körper, noch in einer geringeren specifischen Wärme im neuen Producte ihren Grund haben, weil dessen specifische Wärme oft eben so grofs oder selbst gröfser ist, als die der verschiedenen verbundenen Elemente zusammengenommen.

Es scheint nicht richtig zu sein, hierbei das Licht besonders zu unterscheiden. Bei der Beschreibung der Eigenschaften des Lichtes und der Wärme erleichtert man die Erklärung, wenn man sie als verschiedene Körper betrachtet; aber wir können nicht entscheiden, ob sie es wirklich sind; und wenn wir die Erscheinungen sorgfältig prüfen, finden wir, dafs das Licht immer eine gewisse Temperatur begleitet, so dafs man sagen kann, das Feuer, das heifst, die gleichzeitige Entwickelung von Licht und Wärme, sei nur ein höherer Temperaturgrad, als der des Wärmestoffs ohne Licht ist. Es ist bekannt, dafs Vereinigungen, die gewöhnlich von Feuer begleitet sind, so vor sich gehen können, dafs sich die Temperatur nicht bis zur leuchtenden Wärme erhöht; so werden z. B. Talkerde und concentrirte Schwefelsäure, die im Augenblicke ihrer Vereinigung sich oft bis zum Glühen erhitzen, nur eine mäfsige Hitze hervorbringen, wenn die Säure mit Wasser verdünnt ist; und die Temperatur wird sich in dem Grade vermindern, als die Säure mehr verdünnt ist, weil der Wärmestoff, der im ersteren Falle das Feuer hervorbrachte, in dem anderen dazu dient, die Temperatur des hinzugefügten Wassers zu erhöhen. Es entsteht dann keine Entwickelung von Licht, obgleich es, wenn

Digitized by Google

es ein besonderer Körper wäre, doch wohl unserem Sinne sichtbar werden müfste, wiewohl in einem geringeren Grade, eben so wie sich die Wärme bei wenig erhöhten Temperaturen bemerkbar macht. Diejenigen, welche sich mit Löthrohr-Versuchen beschäftigen, werden oft bemerkt haben, dafs es nicht immer der heifseste Theil der Flamme ist, welcher das meiste Licht giebt, dafs aber in diesen Theil gehaltene feste Körper sogleich leuchtend werden, und manche darin einen so glänzenden Schein verbreiten, dafs ihn das Auge kaum ertragen kann. Läfst man in einem dunkelen Zimmer einen Strom von Sauerstoffgas in die Flamme einer Weingeistlampe streichen, so werden die Gegenstände dadurch nicht erleuchtet werden; hält man aber in diese Flamme einen Platindrath, der zu dick ist, um zu schmelzen, so wird er nach einigen Augenblicken die intensivste Weifsglühhitze erlangen und die umgebenden Gegenstände erleuchten. Die Ursache dieser Erscheinung können wir nicht erklären; es scheint aber, im Zusammenhange mit dem, was ich anführte, erwiesen zu sein, dafs der Wärmestoff unter gewissen Umständen das Licht erzeugt oder zu Licht wird; und es scheint vollkommen ausgemacht zu sein, dafs die bis zu einer gewissen Temperatur gestiegene Wärme immer von Licht begleitet ist, wenn auch diese Temperatur oft je nach den Körpern variirt, die übrigens, bei gleicher Temperatur, mehr oder weniger leuchten. Die Gase erfordern, um Licht hervorzubringen, eine bei weitem höhere Temperatur, als die festen Körper. Nach einigen, von Wedgewood angestellten, Versuchen glaubte man, die Gase könnten kein Licht geben; aber die Flamme des Kohlenoxydgases und des Wasserstoffgases zeigt das Gegentheil, denn sowohl der verbrennende Körper als das Product der Verbrennung sind gasförmig. Aber ungeachtet aller dieser Wahrscheinlichkeiten zu Gunsten des Angeführten, stofsen wir doch auf Schwierigkeiten, die sich nicht auf eine consequente Art auf dasselbe Princip bringen lassen. Denn es giebt Lichterscheinungen, die nicht von einer bemerkbaren Quantität von Wärme begleitet sind, wie

Digitized by Google

z. B. das Licht des Mondes, verschiedene durch organische Körper bewirkte Phosphorescenzen u. s. w. Dessen ungeachtet könnte man annehmen, dafs die Erklärung der Verbrennung, die vollständig den Ursprung der Wärme erklären wird, zu gleicher Zeit die Quelle des Lichtes nachgewiesen haben wird. Es bleibt also übrig zu untersuchen, woher bei den chemischen Vereinigungen die Wärme kommt.

In den Lehrbüchern der Chemie und Physik hat man bei Darstellung der das Feuer erregenden Umstände, die durch die elektrische Entladung hervorgebrachte Feuer-Erscheinung, welche in ihrem reinsten Zustande der elektrische Funke ist, gewöhnlich übergangen oder nachlässig behandelt, und dieſs ist der Grund, warum man wenig Aufmerksamkeit darauf verwendet hat, bis dafs endlich die Entdeckung der elektrischen Säule die Elektricität mit in die chemische Theorie verwebte. Dieses elektrische Feuer ist indessen von gleicher Natur, wie das durch chemische Verbindungen bewirkte *). Der elektrische Funke entzündet das Wasserstoffgas, den Aether, das Knallsilber u. s. w. Der elektrische Schlag entzündet alle brennbare Körper, erhitzt, schmilzt und verflüchtigt die Metalle. Die anhaltende Entladung der elektrischen Säule erhitzt das Wasser bis zum Kochen und die festen Körper bis zum Rothglühen; eine im luftleeren Raume durch

*) Einige Physiker haben die Entstehung des elektrischen Funkens dem schnellen Durchgange der Elektricität durch die Luft zugeschrieben, die dadurch heftig comprimirt und durch die bei dieser Compression frei werdende Wärme erhitzt werde. Aber die Erklärung des elektrischen Feuers soll nicht allein mit den Erscheinungen des Durchganges der elektrischen Entladung durch die Luft übereinstimmen, sie soll auch auf alle Licht- und Wärme-Erscheinungen anwendbar sein, die durch die Elektricität, im luftleeren Raume, bei den flüssigen und den festen Körpern hervorgebracht werden. Es ist schwer zu begreifen, wie bei dem interessanten Versuche von Davy, wobei sich das Wasser durch die Wirkung der Voltaischen Säule bis zum Kochen erhitzt, eine Compression statt finde, oder welches der Körper ist, der durch seine Compression Wärme frei werden läfst. Man kann also diese Erklärung durch eine Menge später entdeckter Thatsachen als widerlegt ansehen.

Digitized by Google

die elektrische Säule bis zum Glühen erhitzte Kohle ist, hinsichtlich der Feuer-Erscheinung, in demselben Zustande, wie eine in Folge der Oxydation brennende Kohle. Der Unterschied besteht nicht in dem Zustande des Glühens, sondern in der Art, wodurch es hervorgebracht wird. Aber wir haben immer Grund, ähnliche Erscheinungen gleichen Ursachen zuzuschreiben, und da alle die anderen Erklärungsarten von der Ursache des Feuers nicht richtig sind, so bleibt uns noch übrig, zu untersuchen, ob nicht die Vereinigung der entgegengesetzten Elektricitäten die Ursache des Feuers eben so gut bei der chemischen Verbindung, als bei der elektrischen Entladung sein könne.

Diese Idee entstand bei den meisten Naturforschern, *welche* den gemeinschaftlichen Fortschritten der Chemie und der Elektricitätslehre seit 1802 gefolgt sind, einer Epoche, in welcher der Einfluſs der Elektricität auf die chemischen Verwandtschaften ihre Aufmerksamkeit auf sich zu ziehen anfing.

Selbst lange vor Entdeckung der elektrischen Säule ahnete man die Beziehung zwischen Feuer und Elektricität. Wilke äuſsert schon (1766), daſs man mit der Zeit wohl Aufschlüsse erwarten könne *über die Verwandtschaft, welche die neuere Physik zwischen Feuer und Elektricität zu entdecken angefangen habe* *), und später verwebte auch Winterl die Elektricität in seine chemisch-theoretischen Fictionen. Einige seiner Ideen darüber haben sich in der Folge bestätigt; er läſst aber den Leser immer in Ungewiſsheit, ob das Wahre von ihm nicht eben so gut zu seinen Phantasien gehöre, wie die groſse Menge von Irrthümern und selbst Ungereimtheiten, die man in seinen Schriften findet.

Volta hatte durch viele mit Sorgfalt angestellte Versuche beobachtet, daſs zwei mit einander in Berührung gesetzte Metalle elektrisch werden, und daſs dieſs die Ur-

*) Abhandl. der schwedischen Akademie der Wissenschaften. 1766. p. 90.

Digitized by Google

sache der Erscheinungen der elektrischen Säule sei. Davy zeigte hierauf, dafs dieser elektrische Zustand sich im Verhältnisse mit der Stärke der gegenseitigen Verwandtschaften der angewandten Körper vermehre, und dafs er, mittelst gewisser Vorsichtsmafsregeln, in allen Körpern, welche zu einander Verwandtschaft haben, hervorgebracht und wahrgenommen werden könne. Aus den Versuchen von Davy ging ferner hervor, dafs durch die Temperatur, welche, wie wir wissen, die Verwandtschaft erhöht, auch die Intensität des elektrischen Zustandes der sich berührenden Körper sich vermehre, dafs, wenn aber dieser mechanische Contact in die chemische Vereinigung übergehe, alle Zeichen von Elektricität augenblicklich aufhören, das heifst, dafs in dem Augenblick, wo unter günstigen Umständen Feuer erscheint, die elektrische Vertheilung oder Entladung, die man wahrnehmen könnte, verschwindet. Diese Thatsachen harmoniren also sehr gut mit der Vermuthung, dafs die entgegengesetzten Elektricitäten in den sich vereinigenden Körpern sich in dem Augenblicke der Vereinigung gegenseitig neutralisiren, und dafs alsdann auf dieselbe Weise, wie bei der elektrischen Entladung, Feuer entsteht. Auch spätere von Becquerel, mit Anwendung des elektromagnetischen Multiplicators angestellte Versuche können wohl zu den positiven Beweisen für die Theilnahme der Elektricität an der chemischen Verbindung gezählt werden; er zeigte, dafs auch die geringste chemische Wirkung eine elektrische, auf die Magnetnadel wirkende Entladung hervorbringt. Einer dieser Versuche war folgender: An dem einen Enddrathe des elektromagnetischen Multiplicators befestigte er eine Zange von Platin, die einen mit Papier umwickelten Goldlöffel hielt. An den anderen Drath wurde ein kleines Stück Platin befestigt. Als beide in ein Glas mit Salpetersäure getaucht wurden, entstand keine elektrische Wirkung, und die Nadel blieb unbewegt. Als aber dann ein Tropfen sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wurde, wich die Nadel sogleich ab, es ging eine Verbindung vor sich, und die Flüssigkeit färbte sich gelb von Chlor-

Digitized by Google

gold. Wurde in die Platinzange in Papier gewickeltes Kupfer statt Gold befestigt, so entstand die chemische Wirkung ohne Chlorwasserstoffsäure, und die Magnetnadel declinirte.

Indessen, wenn wir alle diejenigen Umstände, welche für die Richtigkeit dieser Vorstellungsweise von dem Ursprunge des Feuers sprechen, erwähnen, dürfen wir nicht für solche blind sein, die nicht auf gleiche Weise erklärt werden können. Von solcher Beschaffenheit ist das Feuer, das sich zeigt, wenn sich Wasserstoffsuperoxyd, Chloroxyd, chlorichte Säure, Chlorstickstoff und Jodstickstoff unter Explosion in ihre Bestandtheile trennen. Wird Wasserstoffsuperoxyd mit Wasser und Silberoxyd vermischt, so geräth die Flüssigkeit in's Sieden, und wir entdecken bei dieser Wärme-Entwickelung keine andere chemische Erscheinung, als dafs sich aller Sauerstoff vom Silber, und die Hälfte des Sauerstoffs vom Wasserstoff im Superoxyde trennt. In diesen Fällen entsteht Feuer und Wärme, also gerade bei dem Gegentheile von der chemischen Vereinigung, das heifst, bei der Trennung der Elemente und dem Uebergange derselben in ihren ursprünglichen, isolirten Zustand, wobei man, nach der angenommenen Ursache des Feuers zu schliefsen, eher eine Absorbtion von Wärme und Entstehung von Kälte erwarten sollte. Denn wenn Feuer und Wärme durch Vereinigung der entgegengesetzten Elektricitäten erzeugt wird, so müfste auch, durch ihre plötzliche Trennung, Wärme absorbirt und Kälte erzeugt werden, was indessen nicht durch Thatsachen hat erwiesen werden können. Leitet man z. B. durch die Kugel eines guten Luftthermometers einen Metalldrath, der sich aufserhalb der Kugel an jedem Ende mit einer Spitze endigt, und entladet mit diesem Drath eine elektrische Batterie in einem solchen Abstande, dafs kein Funke entsteht, so strömen die entgegengesetzten Elektricitäten, von denen die freien der Batterie gesättigt werden, vom Drathe aus; aber die Temperatur im Luftthermometer bleibt unverändert. Diese Umstände scheinen demnach zu zeigen, dafs in der Entstehung des Feuers

Digitized by Google

stärkste chemische Verbindung aufheben müfste. Auch wissen wir, dafs die Entladung der elektrischen Batterie die chemische Verwandtschaft übertrifft und die verbundenen Körper trennt, das heifst, dafs sie die Kraft, wodurch die Atome, nach der elektrochemischen Entladung, verbunden blieben, überwindet oder vernichtet. Man kann z. B. vermittelst einer kleinen elektrischen Batterie von 8 oder 10 Paaren Zink- und Silber-Scheiben, von der Gröfse eines Thalers, das Kali, bei Gegenwart von Quecksilber, zersetzen; dieſs zeigt, dafs das, was wir Vereinigungs-Verwandtschaft, chemische Verwandtschaft nennen, eine nothwendige und unveränderliche Beziehung mit den elektrochemischen Erscheinungen habe, obgleich wir sie nicht durch die bis jetzt bekannten Entladungs-Erscheinungen der durch Reibung erregten Elektricität erklären können.

Die über die gegenseitigen elektrischen Beziehungen der Körper gemachten Versuche haben uns gezeigt, dafs jene in zwei Klassen getheilt werden können: in elektropositive und in elektronegative. Die zur ersten Klasse gehörigen einfachen Körper, so wie ihre Oxyde, nehmen immer positive Elektricität an, wenn sie mit einfachen Körpern oder Oxyden der zweiten Klasse in Berührung kommen; und die Oxyde der ersten Klasse verhalten sich immer zu den Oxyden der zweiten, wie die Salzbasen zu den Säuren.

Man glaubte, die elektrische Reihe der brennbaren Körper sei von der ihrer Oxyde verschieden; aber, obgleich die verschiedenen Oxydationsstufen einiger Körper Ausnahmen zeigen, so stimmt doch die elektrische Ordnung der brennbaren Körper im Allgemeinen mit der der Oxyde auf die Weise überein, dafs die mit den stärksten Verwandtschaften begabten Oxydationsstufen der verschiedenen Radikale sich zu einander verhalten, wie die Radikale selbst.

Werden die Körper nach ihren elektrischen Dispositionen geordnet, so entsteht ein elektrochemisches System, welches, nach meiner Meinung, am besten von allen sich eignet,

Digitized by Google

eignet, eine Idee von der Chemie zu geben. Ich werde weiter unten darauf zurückkommen.

Der Sauerstoff ist der elektronegativste Körper. Da er niemals, in Beziehung auf irgend einen anderen, positiv ist, und da es, nach allen bis jetzt bekannten chemischen Erscheinungen, wahrscheinlich ist, dafs kein Element unserer Erde elektronegativer sein kann, so legen wir ihm eine absolute Negativität bei. Auch ist er in dem elektrochemischen Systeme der einzige Körper, dessen elektrische Beziehungen unveränderlich sind. Die anderen sind in dem Sinne veränderlich, dafs ein Körper, in Beziehung auf einen anderen, negativ, und in Beziehung auf einen dritten, positiv sein kann; so sind z. B. der Schwefel und der Arsenik in Beziehung auf den Sauerstoff positiv, und in Beziehung auf die Metalle negativ. Die Radikale der fixen Alkalien und der alkalischen Erden sind dagegen die elektropositivsten Körper; sie sind es aber in wenig verschiedenen Graden, und an dem positiven Ende der elektrischen Reihe ist kein Körper so elektropositiv, wie der Sauerstoff elektronegativ ist.

In der Meinung, es müsse einen solchen Körpe geben, vermutheten zwar einige Chemiker, es sei dieſs der Wasserstoff, und es rührten die elektropositiven Eigenschaften der Körper immer von einem Antheile Wasserstoff her, den sie enthielten; aber diese Vermuthung, welche sich auf keine andere Thatsache, als auf die grofse Sättigungs-Capacität des Wasserstoffs stützt, hat niemals allgemeinen Beifall erhalten, und man braucht nur einen Blick auf die Eigenschaften des Wasserstoffs und der anderen elektropositiven Körper zu werfen, um sie unwahrscheinlich zu finden. Auch weifs man nun, dafs sich der Wasserstoff mit dem Kalium verbinden zu können scheint, worin er das elektronegative Element wäre, und dafs das Wasser in seinen Verbindungen mit den Salzbasen die Stelle der Säure spielt, weil, bei Zersetzung von Kalkerde- oder Baryterde-Hydrat durch die Säule, sich das Wasser am positiven Pole ansammelt, während die Erde zum negativen geht.

Digitized by Google

Wenn man die Körper nach dem Zunehmen ihrer positiven Eigenschaften ordnet, so findet man in der Mitte dieser Reihe Körper, deren specifische elektrochemische Eigenschaften wenig ausgezeichnet sind, und die man eben so gut in die eine wie in die andere elektrische Klasse setzen könnte. Diesen Körpern fehlen indessen nicht die elektrochemischen Eigenschaften; sie sind, in Beziehung auf die ihnen vorhergehenden, elektropositiv, und in Beziehung auf die nach ihnen folgenden, negativ.

Folgende ist ungefähr die Ordnung, in welcher die einfachen Körper hinsichtlich ihrer allgemeinen elektrochemischen Eigenschaften und derjenigen ihrer stärksten Oxyde auf einander folgen:

Sauerstoff
Schwefel
Stickstoff
Chlor
Jod
Fluor
Phosphor
Selen
Arsenik
Chrom
Molybdän
Wolfram
Bor
Kohlenstoff
Antimon
Tellur
Tantal
Titan
Kiesel
Osmium
Wasserstoff.

Gold
Iridium

Digitized by Google

Rhodium
Platin
Palladium
Quecksilber
Silber
Kupfer
Uran
Wismuth
Zinn
Blei
Cerium
Kobalt
Nickel
Eisen
Cadmium
Zink
Mangan
Zirconium
Aluminium
Yttrium
Beryllium
Magnesium
Calcium
Strontium
Baryum
Lithium
Natrium
Kalium.

Ich sagte, diese ist ungefähr ihre Ordnung. Bis jetzt hat man diese Materie so wenig untersucht, dafs sich noch nichts ganz Gewisses hinsichtlich dieser relativen Ordnung bestimmen läfst, die wohl nicht mehr dieselbe bleiben möchte, wenn man alle, auf diesen Gegenstand sich beziehende Umstände besser kennen wird.

Es ist natürlich, sich vorzustellen, dafs die elektrochemischen Eigenschaften der Körper sich unter einander verhalten würden, wie ihre Verwandtschaft zum Sauer-

Digitized by Google

stoff, und dafs diese Reihe zu gleicher Zeit ihre Ordnung nach dieser Verwandtschaft anzeigen werde. Indessen verhält es sich nicht so; Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff sind sehr elektronegative Körper; gleichwohl reduciren sie mehrere der elektropositiveren. Aufserdem steht die Verwandtschaft eines Körpers zum Sauerstoff nicht in einem unveränderlichen Verhältnisse; sie verändert sich nach der Temperatur. Bei einem gewissen Hitzgrade reducirt das Kalium das Kohlenoxydgas, bei einem anderen Grade wird das Kali von der Kohle reducirt. Das Quecksilber oxydirt sich bei dem Kochpunkt, und bei einer höheren Temperatur hat es zum Sauerstoff keine Verwandtschaft mehr, u. s. w. Ferner werden oft bei unsern Versuchen die Körper durch eine zusammengesetzte Verwandtschaft oxydirt oder reducirt, nach welcher man nicht ihre relative Verwandtschaft zum Sauerstoff beurtheilen darf. Es ist also dieser Umstand, dafs die gegenseitigen elektrischen Beziehungen der Körper nicht gleichen Schritt halten mit dem Grade ihrer relativen Verwandtschaft zum Sauerstoff, nicht dem elektrischen Systeme entgegen, obgleich er auf den ersten Anblick einen Widerspruch zu enthalten scheint; und weiter unten werde ich zu zeigen versuchen, wie man dieses Verhältnifs erklären kann.

Lange vorher, ehe man die elektrischen Beziehungen der brennbaren Körper ahnete, hatte man ihre Oxyde in Säuren und in Basen eingetheilt: die ersteren bilden die elektronegative Klasse, und die zweiten die elektropositive; und diese Körper stehen unter sich in einer solchen Beziehung, dafs oft eine schwache Säure einer stärkeren als Base dient, und dafs eine schwache Base oft die Rolle einer Säure in Beziehung auf eine stärkere Base spielt.

Die aus einer Säure und einer Base zusammengesetzten Salze üben noch unter sich elektrische Reactionen von zweierlei Art auf einander aus, nämlich sowohl zersetzende, wodurch sich die Elemente in anderen Verhältnissen mit einander verbinden, als auch verbin-

Digitized by Google

dende, indem sich zwei Salze mit einander verbinden und ein Doppelsalz bilden, wobei alsdann das eine Salz eine elektronegative, und das andere eine elektropositive Reaction ausübt. Die erstere (die zersetzende) beruht auf den specifischen elektrischen Reactionen der einzelnen Elemente, die das Bestreben haben, sich vollkommner zu neutralisiren; die zweite (die verbindende) hängt im Gegentheil von der elektrischen Reaction des ganzen zusammengesetzten Atoms ab, welches als Ganzes, mit Beibehaltung seiner Zusammensetzung, besser neutralisirt zu werden strebt.

Ein Theil der zusammengesetzten Körper bildet eine dritte Klasse von elektrochemischen Beziehungen, die sich nicht unter den einfachen Körpern finden; es sind die indifferenten, welche keine elektrochemischen Reactionen mehr haben und sich nicht mit anderen Körpern verbinden. Streng genommen aber giebt es keine absolute elektrochemische Indifferenz, denn diese Körper zeigen sie nur bis zu einem gewissen Grade. Sie ist von zweierlei Art. Die eine findet da statt, wo sich so viele Körper mit einander verbunden haben, dafs dadurch eine vollkommene Neutralisation entstanden ist, und kein anderer Körper mehr in die Verbindung eingehen kann. Alle elektrische Reaction hat dann aufgehört gegen die Körper, welche sich mit dem zusammengesetzten verbinden könnten; aber seine Elemente behalten noch ihre specifische Reaction auf diejenigen Körper, die jenen zu zersetzen streben. So kann sich z. B. der krystallisirte Alaun mit keinem anderen Körper verbinden, er kann aber von vielen zersetzt werden. Die zweite Art von elektrochemischer Indifferenz ist viel merkwürdiger. Verschiedene zusammengesetzte Körper haben die besondere Eigenschaft, dafs sie, einer gewissen Temperatur ausgesetzt, plötzlich von einem Feuer durchfahren werden, als ob darin eine chemische Verbindung vor sich gehe, ohne dafs, wenigstens in den meisten dieser Fälle, ihr Gewicht sich weder vermehrt noch vermindert. Aber ihre Eigenschaften, und am häufigsten ihre Farbe, werden dadurch verändert; auf nassem Wege

Digitized by Google

äufsern sie keine Verwandtschaft mehr; sie verbinden sich nicht mehr mit denjenigen Körpern, zu denen sie eine grofse Verwandtschaft hatten, und widerstehen der Einwirkung derer, welche sie zuvor mit Leichtigkeit zersetzten. Sie verlieren diese elektrochemische Indifferenz nicht anders, als wenn sie, bei einer hohen Temperatur, der Einwirkung von, mit einer sehr starken Verwandtschaft begabten, Körpern ausgesetzt werden, das heifst, als wenn sie mit den Alkalien oder den feuerbeständigen Säuren erhitzt werden, mit denen sie sich dann auf dem trocknen Wege verbinden, indem sie in ihren vorigen elektrochemischen Zustand zurückkehren. Beispiele davon sind die Zirconerde, das Chromoxydul etc. Die wahrscheinlichste Erklärung dieser Erscheinung ist, dafs sich die Elemente dieser Körper in zwei verschiedenen Graden von Innigkeit mit einander verbinden können; der eine, schwächere, findet auf nassem Wege bei einer wenig erhöhten Temperatur, und der andere auf trocknem Wege bei einer starken Hitze statt, vorausgesetzt, dafs sie nicht zugleich der Einwirkung anderer Substanzen ausgesetzt sind. Es ist wahrscheinlich, dafs der gröfste Theil der Mineralien, deren Zusammensetzung so beschaffen ist, dafs sie durch die Säuren leicht aufgelöst oder zersetzt werden müfsten, die aber dessen ungeachtet nicht davon angegriffen werden, sich in einem solchen Zustande sehr inniger Verbindung ihrer constituirenden Bestandtheile befinde, wie z. B. der Feldspath, der Spinell, das Zinnoxyd etc., welche in dem Zustande, wie man sie in der Natur findet, der Einwirkung der stärksten Säuren widerstehen. Gleichwohl ist der Grad von elektrochemischer Indifferenz, zu welchem sich auf diese Art zusammengesetzte Körper bringen lassen, sehr veränderlich, und es bedarf daher, um sie zu vernichten, stärkerer oder schwächerer, elektrochemischer Reactionen. Das Chromoxydul, das Zinnoxyd und die Zirconerde erlangen durch Einwirkung der Schwefelsäure, bei einer, dem Kochpunkte der Säure nahen Temperatur, die Verwandtschaften wieder, welche sie durch die Hitze des Feuers verloren haben. Die Thonerde, das

Digitized by Google

Eisenoxyd etc., die nach dem Glühen nicht mehr in der Kälte von schwachen Reagentien angegriffen werden, können durch starke Chlorwasserstoffsäure bei der Siedhitze, und selbst bei einer gemäfsigteren, aber lange anhaltenden Temperatur aufgelöst werden. Gewisse Salze, wie der Alaun, der Eisenvitriol etc., wenn sie durch Calcination ihr Wasser verloren haben, scheinen zu gleicher Zeit ihre Verwandtschaft zum Wasser und ihre Auflöslichkeit in demselben verloren zu haben; sie fallen darin nieder, ohne dafs sich die geringste gegenseitige Einwirkung zeigt; wenn sie aber lange darin bleiben, so nehmen sie nach und nach ihr Krystallwasser wieder an, und lösen sich auf. Der Gyps, einer Temperatur von $+110°$ ausgesetzt, verliert sein Wasser, nimmt es aber nach dem Erkalten wieder auf; glüht man ihn aber bis zum Rothglühen, so verliert er für immer die Eigenschaft, Wasser zu binden, aufser wenn man ihn wieder auflöst und krystallisirt. Diese Eigenschaft der Körper, vorzüglich durch die Wirkung einer starken Hitze, in einen mehr oder weniger starken Grad von elektrochemischer Indifferenz überzugehen, und ihr Bestreben, sich mit anderen Körpern zu verbinden, zu verlieren, ist viel allgemeiner, als man bis jetzt geglaubt hat; es ist möglich, dafs sie, wie die gewöhnliche chemische Vereinigung, mit einer Entwickelung von Wärmestoff in verschiedenem Grade, vom nicht wahrzunehmenden an, bis zur Feuer-Erscheinung, verbunden ist.

Die vorhergehenden Betrachtungen führen zu folgender Frage: Wie findet sich die Elektricität in den Körpern? Wie ist ein Körper elektropositiv oder elektronegativ? Bisher haben Thatsachen unsere theoretischen Ansichten begleitet und ihnen zur Bekräftigung gedient. Wir kommen nun auf ein Feld, wo wir keine solche Beweise finden, und wo folglich unsere Vermuthungen, wenn sie auch richtig wären, doch immer zweifelhaft bleiben; aber wir wollen es wenigstens versuchen, uns die Ursache jener Erscheinungen vorzustellen.

Wir wissen, dafs ein Körper nicht elektrisch wird,

Digitized by Google

ohne dafs sich die beiden Elektricitäten offenbaren, sei es in verschiedenen Theilen desselben Körpers, oder wenigstens in seinem Wirkungskreise. Wenn sich die Elektricitäten in einem, ein Continuum bildenden Körper einzeln zeigen, so finden sie sich immer in zwei entgegengesetzten Punkten dieses Körpers concentrirt, und sein elektrischer Zustand hat dann vollkommen dieselbe Polarität, wie ein magnetischer Körper; und bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse können wir uns von freier Elektricität nicht anders einen Begriff machen, als in Folge einer solchen Polarität. Der Turmalin bietet das beste Beispiel dieser elektrischen Polarität dar.

Aber diese Polarität müssen auch die kleinsten Theilchen eines Körpers haben; denn es läfst sich nicht ein Theil eines elementaren Körpers denken, der nicht die Eigenschaften des Ganzen, oder die einer Vereinigung mehrerer Theilchen zusammen habe. Hieraus folgt natürlich, dafs man ohne diese Corpusculartheorie keinen Begriff von der elektrischen Polarität in den Körpern haben kann. Bei der Annahme aber, dafs die Körper aus Atomen zusammengesetzt sind, können wir uns vorstellen, dafs ein jedes dieser Atome eine elektrische Polarität besitze, von welcher die elektrochemischen Erscheinungen bei ihrer Vereinigung abhängen, und deren ungleiche Intensität die Ursache des Kraft-Unterschiedes ist, womit sich ihre Verwandtschaften äufsern.

Diese, in den kleinsten Theilchen der Körper allgemeine elektrische Polarität reicht indessen nicht hin, die Erscheinungen von specifischer Elektricität zu erklären, welche ein jedes derselben zeigt, und welche die einen elektropositiv und die anderen elektronegativ macht. Diese Eigenschaft hängt vielleicht von jener Art von, wenn ich so sagen darf, elektrischer Einseitigkeit ab, welche zuerst von Erman beobachtet und die Unipolarität genannt worden ist, und deren Existenz man bestimmt erwiesen hat, obgleich wir nicht, nach unseren Ideen von der Elektricität, die Nothwendigkeit ihrer Existenz einsehen. Stellen wir uns vor, es sei in den Atomen

Digitized by Google

eines Körpers die Elektricität des einen Poles in einem gewissen Punkte entweder vorherrschender oder concentrirter, als die Elektricität des anderen Poles, ungefähr auf dieselbe Art, wie der eine Pol eines Magnets viel stärker sein kann als der andere; stellen wir uns ferner vor, es existire in den kleinsten Theilchen eines jeden Körpers eine ähnliche specifische Unipolarität, in Folge welcher bei den einen der positive, bei den anderen der negative Pol vorherrscht, so werden wir recht gut begreifen können, wie die Elektricität in den Körpern vorhanden sein kann, und worin ihre elektrochemischen Eigenschaften bestehen. Die Körper sind also elektropositiv oder elektronegativ, je nachdem der eine oder der andere Pol darin vorherrscht.

Aber diese specifische Unipolarität erklärt nicht allein alle Phänomene. Wir sehen, dafs sich zwei elektronegative Körper, wie der Sauerstoff und der Schwefel, auf eine viel innigere Art mit einander verbinden, als z. B. der Sauerstoff und das Kupfer, obgleich letzteres elektropositiv ist. Der Verwandtschaftsgrad der Körper hängt demnach nicht allein von ihrer specifischen Unipolarität ab, er mufs aber hauptsächlich von der Intensität ihrer Polarität im Allgemeinen abgeleitet werden. Gewisse Körper sind einer intensiveren Polarisation fähig, als andere, und müssen daher ein stärkeres Bestreben haben, die Elektricität zu neutralisiren, welche in ihren Polen vertheilt ist, das heifst einen gröfseren Verwandtschaftsgrad als die anderen Körper; so dafs dieser letztere eigentlich in der Intensität der Polarisation besteht. Daher verbindet sich der Sauerstoff eher mit dem Schwefel als mit dem Blei; denn wenn auch die beiden ersteren dieselbe Unipolarität haben, so neutralisirt doch der positive Pol des Schwefels eine gröfsere Quantität von negativer Elektricität in dem vorherrschenden Pole des Sauerstoffs, als der positive Pol des Bleies neutralisiren kann.

Der Grad von elektrischer Polarität der Körper, wenn diese wirklich nicht blofs in unserer Vorstellung existirt, scheint keine constante Quantität zu sein, sondern hängt

Digitized by Google

sehr von der Temperatur ab, durch welche er sich vermehrt, und durch deren Modificationen er Veränderungen erleidet. Man muſs wohl unterscheiden zwischen der specifischen Polarität der Körper und ihrer Polarisations-Capacität; denn viele von ihnen, die bei gewöhnlicher Temperatur der Luft nur eine sehr schwache Polarität zu haben scheinen, erlangen bei der Rothglühhitze eine sehr starke, wie z. B. die Kohle. Andere dagegen haben eine sehr schwache Polarisation, welche ihren höchsten Grad bei niedrigeren Temperaturen erreicht, und einige verlieren sie selbst gänzlich bei höheren Wärmegraden, wie z. B. das Gold. Hierdurch begreifen wir, wie es kommt, daſs der Phosphor sich bei niedrigen Temperaturen oxydirt, während dabei die Kohle und der Schwefel keine Veränderung erleiden. Auch sehen wir hierdurch ein, warum Körper, welche bei erhöhten Temperaturen Verbindungen bilden, die mit der gröſsten Kraft zusammenhalten, bei geringeren Hitzgraden gar keine Wirkung auf einander äuſsern; weil nämlich die zu ihrer Verbindung nöthige Intensität von Polarisation nur bei höheren Temperaturen erregt wird. Wir können dadurch deutlich die Ursache einsehen, durch welche die Verwandtschaften der meisten Körper nur erst bei hohen Temperaturen wirksam zu werden anfangen. Ist die elektrochemische Neutralisation einmal vor sich gegangen, so kann sie nur durch elektrische Kräfte wieder aufgehoben werden, welche den Theilen ihre erste Polarität wieder geben, auf dieselbe Weise, wie die Entladung der elektrischen Säule. Woher es komme, daſs die Temperatur die elektrische Polarität erhöht, wissen wir nicht; aber es ist diese Erscheinung so oft beobachtet worden, als wir mit unseren Instrumenten eine polare Elektricität haben entdecken und messen können, und dieser positive Beweis ist der Leitfaden für unsere Vermuthungen hinsichtlich der Polarität der Atome.

„*Corpora non agunt nisi soluta*“ ist ein alter chemischer Spruch, welchen man so erklärte, daſs die flüssigen Körper mit einer gröſseren Oberfläche auf einander

Digitized by Google

wirken. Dieſs ist richtig; aber die Oberfläche kann auch durch Pulvern vergröſsert werden, ohne daſs dadurch eine verhältniſsmäſsige Wirkung entsteht. Damit eine Verbindung zwischen polarisirten Partikeln vor sich gehe, müssen wenigstens die des einen Körpers beweglich sein und mit einer gewissen Leichtigkeit den anderen ihre entgegengesetzten Pole zuwenden können. Diese Beweglichkeit findet nun hauptsächlich in den Flüssigkeiten statt. Zwischen zwei festen Körpern geht auch keine Vebindung vor sich, oder wenigstens nur höchst selten; sie wird viel leichter bewirkt, wenn sich der eine derselben im flüssigen Zustande befindet, und noch viel leichter, wenn sie beide *flüssig* sind.

Da jedes polarisirte Atom einen der Intensität seiner Polarisation proportionalen Wirkungskreis haben muſs, so folgt daraus, daſs nur innerhalb dieser Sphäre die Vereinigung statt finden kann, und daſs wenn die polarisirten Partikeln durch zu groſse Abstände von einander getrennt sind, sich ihre gegenseitige Wirkung verhältniſsmäſsig vermindert. Daher verbinden sich die flüssigen Körper leicht und fast bei allen Temperaturen. Die gasförmigen dagegen bedürfen meistens der Beihülfe der Wärme; und wenn sie verdünnt, und folglich ihre Theilchen weiter von einander entfernt sind, so verlieren sie auch ihre gegenseitige elektrochemische Wirkung. So bedarf, zum Beispiel, ein sehr verdünntes Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zur Entzündung und zum Fortbrennen eine viel höhere Temperatur, als wenn es dem atmosphärischen Drucke ausgesetzt ist, weil der Abstand zwischen den Sauerstoff- und Wasserstoff-Atomen ihren gewöhnlichen Wirkungskreis übersteigt.

Die elektrochemischen Eigenschaften der oxydirten Körper hängen fast immer ausschlieſslich von der Unipolarität ihres elektropositiven Elementes, d. h. von ihrem Radikal ab; das Oxyd ist gewöhnlich elektronegativ in Beziehung auf andere Oxyde, wenn sein Radikal in Beziehung auf ihre Radikale negativ ist, und eben so umgekehrt. Schwefelsäure z. B. ist gegen alle metallische

Digitized by Google

Oxyde elektronegativ, weil der Schwefel gegen alle Metalle negativ ist. Die Oxyde von Kalium und Zink dagegen sind gegen alle oxydirte Körper elektropositiv, gegen deren Radikale Kalium und Zink positiv sind. Diese Thatsache, deren Ursache wir nicht erklären können, berichtigt eine unrichtige Idee über das sauermachende Princip, für welches man nach der antiphlogistischen Theorie den Sauerstoff hielt. Wir finden jetzt, dafs es in dem Radikale der Säuren liegt, und dafs der Sauerstoff darin eine so indifferente Rolle spielt, dafs er eben so gut in die Zusammensetzung der stärksten Salzbasen oder der elektropositiven Oxyde, als wie in die der stärksten Säuren oder der elektronegativen Oxyde eingeht. Bisweilen ist es indessen der Fall, dafs ein positives Oxyd, durch eine höhere Oxydation, weniger elektropositive Eigenschaften erlangt, die es den elektronegativen näher bringen, wie z. B. das Zinnoxyd, die Mangansäure; aber bei den stärksten Basen, wie bei dem Kali und Natron, kann wohl ein hinzukommender Antheil Sauerstoff die positive Reaction zerstören, ohne aber doch eine negative hervorzubringen; und so entstehen die Superoxyde starker Salzbasen.

Wenn die nun angeführten Vermuthungen eine richtige Idee von der Beziehung der Körper mit der Elektricität darstellen, so folgt daraus, dafs das, was wir chemische Verwandtschaft nennen, mit allen ihren Abänderungen nichts Anderes ist, als die Wirkung der elektrischen Polarität der Partikeln, und dafs die Elektricität die erste Ursache aller chemischen Thätigkeit ist; dafs sie die Quelle des Lichtes und der Wärme ist, die vielleicht nur Modificationen davon sind, durch welche der Raum mit strahlendem Licht und mit Wärmestoff erfüllt wird, und dafs sie sich, durch verschiedene, noch unbekannte Ursachen, bald als Wärme, bald als vertheilte Elektricität offenbart, dafs sie aber im letzteren Falle mit Hervorbringung von Licht und Wärme verschwindet.

Die Elektricität, deren Natur uns noch unbekannt ist, und die mit keinem anderen, innerhalb unserer Erfahrung liegenden Körper Analogie hat (wenn man das

Digitized by Google

magnetische Fluidum ausnimmt, das zur Elektricität in demselben Verhältnisse wie Licht und Wärme zu stehen scheint, indem die Elektricität zu gleicher Zeit mit diesen magnetische Polarität hervorbringt), scheint also die erste Thätigkeits-Ursache in der ganzen, uns umgebenden Natur zu sein. Ich übergehe mit Stillschweigen alle Hypothesen, zu welchen sie Veranlassung gegeben hat; sie könnten nur Vergleichungen mit anderen, besser gekannten Körpern zum Grunde haben, mit denen sie übrigens keine Aehnlichkeit hat. Man nahm an, die Elektricität sei eine vibrirende Bewegung in den Körpern, analog derjenigen, welche den Schall hervorbringt; man sagte, sie sei die den Körpern einwohnende primitive Kraft etc., aber keine von diesen Hypothesen hat über ihre Natur ein helleres Licht verbreitet, und alle haben mangelhafte Seiten gehabt; man konnte einsehen, dafs dieſs nicht die wahre Art sei, sich von diesem so merkwürdigen Agens eine Vorstellung zu machen.

Jede chemische Wirkung ist also, ihrem Grunde nach, ein elektrisches Phänomen, das auf der elektrischen Polarität der Partikeln beruht. Alles, was Wirkung der sogenannten Wahlverwandtschaft zu sein scheint, wird nur durch eine in gewissen Körpern stärker, als in anderen, vorhandene elektrische Polarität bewirkt. Wird z. B. die Verbindung AB durch den Körper C zersetzt, der zu A eine gröſsere Verwandtschaft hat als B, so muſs C eine gröſsere Intensität von elektrischer Polarität als B haben; hierdurch entsteht vollkommnere Neutralisation zwischen A und C als zwischen A und B, welche von einer so groſsen Temperatur-Erhöhung begleitet sein kann, dafs Feuer erscheint. B erscheint dann wieder mit seiner ursprünglichen Polarität, die es durch die Vereinigung von A mit C erlangt. Wenn im Gegentheil von diesen drei Körpern A die schwächste Polarisation hat, so wird B durch C ebenfalls ausgetrieben werden, aber ohne bemerkbare Temperatur-Erhöhung, und nur allein durch das gröſsere Neutralisirungs-Bestreben von C, welches stärker polarisirt ist. Wenn sich zwei Körper, AB und CD, gegenseitig so

Digitized by Google

zersetzen, daſs sich daraus zwei andere Körper, AD und CB, bilden, so wird die elektrische Polarisation auf gleiche Weise in den letzteren Verbindungen besser neutralisirt sein, als in den ersteren. Ich werde weiter unten von den mitwirkenden Nebenursachen sprechen, wodurch die Wirkung nicht allein von dem Grade der Polarisation der Körper abhängt.

Ein Körper, der sich bald als elektropositiver, bald als elektronegativer mit anderen zu verbinden vermag, kann aus der ersteren Verbindung nur durch positivere Körper, und aus der zweiten nur durch negativere ausgetrieben werden; so kann der Schwefel aus der Schwefelsäure, worin er elektropositiv ist, durch noch positivere ausgetrieben werden; aber aus dem Schwefelblei, worin er elektronegativ ist, kann er nur durch Körper, die in Beziehung auf das Blei negativ und noch negativer als der Schwefel sind, ausgetrieben werden.

Bekanntlich haben einige unorganische, zusammengesetzte Körper die Eigenschaft, bei einer hohen Temperatur sich mit einer starken Detonation zu zersetzen, wie z. B. das Knallsilber und Knallgold. Diese Verbindungen sind immer durch eine schwache, bei wenig erhöhten Temperaturen wirksame elektrische Polarität gebildet, und sind aus Elementen zusammengesetzt, wovon wenigstens zwei eine groſse Capacität für elektrische Polarität haben. Werden sie erhitzt, so nehmen sie diese gröſsere Polarität an, die elektrischen Pole der Partikeln nehmen gegenseitig eine andere Stellung an, es geht eine stärkere Neutralisation vor sich, es entsteht Feuer, und die Körper zersetzen sich in einem Augenblick mit Detonation.

Der Zustand von elektrochemischer Indifferenz, in welchen mehrere zusammengesetzte Körper durch die früher erwähnte Feuer-Erscheinung versetzt werden, die sich in ihnen, bis zu einem gewissen Grade erhitzt, zeigt, scheint eine neue, vor sich gehende elektrochemische Neutralisation anzuzeigen; und das Aufhören des Vereinigungs-Bestrebens giebt eine Zerstörung der elektrochemischen

Digitized by Google

Polarisation zu erkennen, die gewöhnlich in dem zusammengesetzten Atom zurückbleibt. Es ist daher einleuchtend, dafs dieses Phänomen in einer mehr oder weniger starken Neutralisation der elektrischen Vertheilung besteht, welche das Atom polarisch machte. Wenn A und B, zum Beispiel, zwei Atome vorstellen, welche sich mit den entgegengesetzten Polen berühren, so bestand ihre chemische Verbindung in der Neutralisation der Elektricitäten dieser Pole; aber das zusammengesetzte Atom ist auch noch polarisch durch die Elektricitäten in den beiden anderen Polen. Wenn nun auch diese Polarisation plötzlich zerstört wird, so mufs dadurch dieselbe Feuer-Erscheinung, wie durch jede andere elektrische Neutralisation, entstehen. Diese Zerstörung der specifischen Polarisation eines zusammengesetzten Körpers findet nur in den schwach polarisirten Körpern statt, und nicht in den sehr elektronegativen oder sehr elektropositiven.

Die nun erwähnten elektrischen Erscheinungen gelten hauptsächlich für die unorganische Natur; in der organischen Natur finden wir andere Verhältnisse.

Wenn die elektrochemischen Ansichten richtig sind, so folgt daraus, dafs jede chemische Verbindung einzig und allein von zwei entgegengesetzten Kräften, der positiven und der negativen Elektricität, abhängt, und dafs also jede Verbindung aus zwei, durch die Wirkung ihrer elektrochemischen Reaction vereinigten Theilen zusammengesetzt sein mufs, da es keine dritte Kraft giebt. Hieraus folgt, dafs jeder zusammengesetzte Körper, welche auch die Anzahl seiner Bestandtheile sein mag, in zwei Theile getheilt werden kann, wovon der eine positiv und der andere negativ elektrisch ist. So z. B. ist das schwefelsaure Natron nicht aus Schwefel, Sauerstoff und Natrium zusammengesetzt, sondern aus Schwefelsäure und aus Natron, die wiederum jedes für sich in einen elektropositiven und einen elektronegativen Bestandtheil getheilt werden können. Eben so kann auch der Alaun nicht als unmittelbar aus seinen einfachen Bestandtheilen zusammengesetzt betrachtet werden, sondern er ist zu be-

Digitized by Google

trachten als das Product der Reaction der schwefelsauren Thonerde, als negativen Elementes, auf das schwefelsaure Kali, als positives Element; und so rechtfertigt auch die elektrochemische Ansicht das, was ich über die zusammengesetzten Atome der ersten, zweiten, dritten etc. Ordnung gesagt habe.

Es giebt noch eine Verbindung, die ihrer Natur nach von den bisher erwähnten ganz verschieden ist, die nämlich, wenn ein fester Körper, in Berührung mit einer Flüssigkeit, schmilzt, eine Portion Wärmestoff bindet und sich mit dem flüssigen Körper vermischt, oder was wir auflösen nennen. Diese Erscheinung ist nicht mit einer elektrischen und chemischen Neutralisation verknüpft; der Körper behält seine elektrochemische Reaction ohne Verminderung, und übt sie wegen der Beweglichkeit seiner Partikeln viel lebhafter aus, als wenn er sich im festen Zustande befindet. Auch wird kein Wärmestoff entbunden, sondern im Gegentheil absorbirt, und die Erfahrung läfst uns glauben, dafs sich diese Absorbtion im Verhältnisse mit dem Abstande, welcher die Partikeln des fest gewesenen Körpers von einander trennt, vermehrt. Wenn man daher Wasser auf ein Salz gieſst, welches sich nicht chemisch mit Wasser verbinden kann, oder welches schon diejenige Menge, womit es sich verbinden kann, enthält, so sinkt die Temperatur während der Auflösung des Salzes und der Verbreitung seiner Atome im Wasser; kann aber das Salz chemisch gebundenes Wasser aufnehmen, so wird zuerst durch die Verbindung des Salzes mit Wasser Wärme frei, und dann sinkt die Temperatur, wenn das Salz chemisch gebundenes Wasser enthält und sich aufzulösen anfängt. Uebrigens kann ein Körper chemisch gebundenes Wasser aufnehmen, ohne deswegen im Wasser auflöslich zu sein; und umgekehrt, er kann auflöslich sein, ohne die Fähigkeit zu haben, sich chemisch mit Wasser zu verbinden. Alle diese Umstände zeigen also, dafs die innere Wirkung einer Auflösung durchaus von der einer chemischen Verbindung verschieden sei, und dafs sie nicht als verschiedene Grade derselben Erscheinung

be-

Digitized by Google

betrachtet werden können. Was anzeigt, dafs die Auflösung von einer specifischen Verwandtschaft zwischen dem auflösenden und dem auflöslichen Körper abhängt, ist, dafs 1) nicht alle Körper in den Flüssigkeiten gleich auflöslich sind, und dafs es viele absolut unauflösliche giebt; und 2) dafs die Cohäsion ein Hindernifs ist, das bei dem aufzulösenden Körper überwunden werden mufs. Es ist nicht wahrscheinlich, dafs sich hierbei die Natur anderer, als der gewöhnlichen Grundkräfte bediene, obgleich es, auf der anderen Seite, unmöglich ist, sich eine Vorstellung von der Modification dieser Kräfte zu machen, die eine, von der gewöhnlichen chemischen Verbindung so verschiedene Erscheinung hervorbringt.

Als einen Beweis der gegenseitigen Durchdringung der Körper bei der Verbindung hat man die, selbst unter dem besten Microscop, vollkommen homogen erscheinende Zusammensetzung einer Auflösung, und den Umstand angesehen, dafs z. B. ein Gran Kochsalz, in einem Quart Wasser aufgelöst, jedem Tropfen dieser Auflösung die Eigenschaft ertheilt, durch das salpetersaure Silberoxyd getrübt zu werden. Man darf aber nicht erwarten, dafs es in einem flüssigen Gemische leichter sei, die Atome des aufgelösten Körpers von denen des auflösenden zu unterscheiden, als mit dem Microscope die Atome des letzteren zu unterscheiden; diefs können wir nicht, obgleich die Ausdehnbarkeit durch die Wärme, die Durchdringbarkeit der Flüssigkeiten durch Gase, und andere Erscheinungen uns sagen, dafs die Atome kleine Zwischenräume zwischen sich lassen müssen.

Man hat in neueren Zeiten beobachtet, dafs die porösen Körper Luft absorbiren, die sie mehr oder weniger in ihre Zwischenräume mit Wärme-Entwickelung comprimiren, so dafs in ihren Poren die Luft condensirter ist, als bei dem gewöhnlichen Drucke in der Luft. Hierbei wirken die porösen Körper ebenfalls mit einer specifischen Verwandtschaft, und die Gase der verschiedenen Körper werden nicht in proportionalen Quantitäten davon absorbirt. Ferner hat man gefunden, dafs Was-

Digitized by Google

ser und Flüssigkeiten sich zu den Gasen, womit sie sich nicht chemisch verbinden, auf dieselbe Art wie die porösen Körper verhalten, woraus man schliefsen kann, dafs die Absorbtion der Gase durch die Flüssigkeiten und die durch poröse, feste Körper gleichartige Vorgänge sind. Zudem hat man gefunden, dafs, so wie ein Gas aus Wasser durch ein anderes Gas, welches dazu kommt, theilweise ausgetrieben werden kann, auch ein Gas durch einen festen, sich im Wasser auflösenden Körper ausgetrieben wird. Eine Flüssigkeit, welche einen festen Körper aufgelöst enthält, absorbirt um so weniger Gas, je gröfser die Menge des aufgelösten festen Körpers ist, welcher einen Theil der Zwischenräume einzunehmen scheint, die das Gas eingenommen haben würde. Es fehlt uns also nicht an Gründen, um anzunehmen, dafs die Auflösung der festen Körper in einer Flüssigkeit, die Absorbtion der Gase durch Flüssigkeiten, und ihre Absorbtion durch feste, poröse Körper, im Allgemeinen zu derselben Klasse von Erscheinungen gehören.

Auf jeden Fall müssen wir uns nach der Corpusculartheorie vorstellen, dafs die Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit darin bestehe, dafs, nachdem die Cohäsion des festen Körpers durch eine unbekannte Modification der Affinität zerstört worden ist, die Atome dieses Körpers sich vertheilen, und sich zwischen die der Flüssigkeit legen, und nicht allein ihre Zwischenräume ausfüllen, sondern sie auch erweitern, wodurch der Umfang der Flüssigkeit vergröfsert wird. Man mufs sich vorstellen, dafs in einer gleichförmig gemischten Flüssigkeit ein jedes Atom vom aufgelösten Körper von einer gleichen Anzahl von Atomen des Auflösungsmittels umgeben sei; und wenn mehrere Substanzen zusammen aufgelöst sind, so müssen sie die Zwischenräume zwischen den Atomen des Auflösungsmittels unter sich theilen, so dafs, bei einer gleichförmigen Mischung der Flüssigkeit, eine solche Symmetrie in der Lage der Atome entsteht, dafs alle Atome der einzelnen Körper sich in Beziehung zu den Atomen der anderen Körper in einer gleichförmigen Lage befin-

Digitized by Google

den. Man kann daher sagen, dafs die Auflösung durch die Symmetrie in der Stellung der Atome, so wie die Verbindung durch die bestimmten Proportionen charakterisirt ist. Hierdurch entsteht auch eine Ausdehnung der Wirkungen der chemischen Affinität über die Grenzen weg, welche man bei Untersuchung der festen oder gasförmigen Körper findet. Um dieſs zu erläutern, wollen wir annehmen, es seien 1000 Atome eines Körpers, z. B. Kupferchlorid, in einer Flüssigkeit aufgelöst, und man gieſse dann, unter guter Vermischung, 1000 Atome Schwefelsäure hinzu, so wird sich neben jedes Atom des ersteren Körpers ein Atom des letzteren stellen. Da aber die Schwefelsäure zum Kupferoxyd eine gröſsere Verwandtschaft hat, als das Chlor zum Kupfer, so wird das Chlor der Schwefelsäure weichen, und es werden folglich dadurch 1000 At. schwefelsaures Kupferoxyd und 1000 At. Chlorwasserstoffsäure entstehen; diese letztere bleibt indessen bei dem neugebildeten Atome; ihre Affinität, das heiſst, ihre elektrochemische Polarität, wenn auch durch eine stärkere Polarität überwunden, ist doch nicht vernichtet; sie fährt daher fort wirkzam zu sein, und vermindert die Wirkung der mächtigeren Schwefelsäure, die nur durch ihren Ueberschuſs wirken kann, oder, mit anderen Worten, sie stöſst, durch ihre elektronegative Polarität, einen Theil der ebenfalls polarisirten Schwefelsäure ab, bis sich zwischen den beiden Verwandtschaften ein Gleichgewicht herstellt; dann bleibt ein Theil des Chlors, mit einer gewissen Anzahl von Kupfer-Atomen verbunden, in der Auflösung, während sich die Schwefelsäure mit den anderen oxydirten verbindet. Die Quantität der durch die Schwefelsäure bewirkten Zersetzung steht in einem zusammengesetzten Verhältnisse des Unterschiedes zwischen den Verwandtschaftsgraden der beiden entgegenwirkenden Säuren (d. h. ihrer verschiedenen Intensität von elektrochemischer Polarisation) und der Anzahl ihrer gegenwärtigen Atome; denn wenn man, in dem angeführten Beispiel, Atome von Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so werden sie eine gewisse Anzahl von Kupferoxyd-

Digitized by Google

Atomen zersetzen und eine entsprechende Anzahl von Schwefelsäure-Atomen austreiben, die kleiner sein wird, als die Anzahl von Atomen der hinzugefügten Chlorwasserstoffsäure. Es werden sich also freie Atome der beiden Säuren um die verbunden bleibenden lagern, und werden durch ihre entgegengesetzten und sich das Gleichgewicht haltenden Kräfte ihre gegenseitige Verbindung mit dem Kupferoxyd verhindern. Es ist einleuchtend, dafs, bei Herstellung des Gleichgewichtes, die schwächere Affinität der Chlorwasserstoffsäure, die sich aber durch eine gröfsere Anzahl ihrer zwischen die Masse gelegten Atome äufsert, der stärkeren Affinität der Schwefelsäure gleich ist, die durch eine geringere Anzahl von Atomen ausgeübt ist.

Stellen wir uns nun vor, die eine dieser entgegenwirkenden Säuren sei unauflöslich und gehe folglich, in dem Maafse, als sie frei werde, je nach ihrer Natur, in den festen oder gasförmigen Zustand über, so werden ihre freien Atome, statt durch ihre Gegenwart wirksam zu sein und sich um die Verbindung zu lagern, sich davon entfernen und zuletzt durch die andern ganz ausgetrieben sein, deren freie Atome die Verbindung umgeben, wenn sie in hinreichender Menge vorhanden sind. So kann also, durch eine leicht begreifliche, mechanische Wirkung, die schwächere Säure die stärkere austreiben, wenn erstere in hinreichender Menge vorhanden ist, und letztere sich nicht in der Auflösung erhalten kann. Ist dagegen die neue Verbindung mit einer der Säuren unauflöslich, so scheidet sie sich aus der Flüssigkeit ab, in dem Grade, als sie sich bildet. Der Theil der Base, welcher in der Auflösung bleibt, ist also nicht zwischen die Säuren vertheilt; und die Flüssigkeit bleibt in dieser Hinsicht in demselben Zustande, worin sie war, als man die fällende Säure zuzusetzen anfing, mit dem Unterschiede indessen, dafs die Kräfte, welche mit der Wirkung dieser Säure im Gleichgewichte stehen, in dem Maafse zunehmen, als man mehr von der Säure zusetzt, und dafs man daher immer mehr zusetzen mufs, um dieselbe Quantität von der Ver-

Digitized by Google

bindung niederzuschlagen. Auch kann auf diese Weise eine Säure eine stärkere austreiben, wie sich z. B. die Weinsäure oder Citronensäure der Kalkerde in einer Auflösung von salpetersaurer Kalkerde bemächtiget, indem sie einen Niederschlag von weinsaurer oder citronsaurer Kalkerde bildet.

Man sieht leicht ein, dafs diese Erscheinungen gerade dieselben sind, deren Existenz von Berthollet mit so vielem Scharfsinne erwiesen und untersucht wurde, und woraus dieser berühmte Chemiker folgerte, die Körper könnten sich innerhalb gewisser Grenzen in unendlich vielen Proportionen mit einander verbinden, und es fänden nur dann bestimmte Verhältnisse statt, wenn, in Folge der Cohäsions- oder Expansions-Kraft, die Körper in festem Zustande abgeschieden oder im Gaszustande entwikkelt werden. Ungeachtet die Resultate von Berthollet's Versuchen anfangs der allgemeinen Annahme des Systemes von den chemischen Proportionen so entgegengesetzt schienen, so finden wir sie jetzt als nothwendige Folgen aus den Ansichten der Corpusculartheorie hervorgehen, und wir müssen mit Dank die Arbeiten eines Gelehrten anerkennen, der, wenn er auch den Gegenstand unter einem anderen Gesichtspunkte betrachtete, uns doch den Weg nach einer Richtung gebahnt hat, nach welcher die Speculationen über die chemischen Proportionen sonst nur sehr spät sich gewendet hätten. Wir sehen nun, dafs die gleichartige Vertheilung der Atome der aufgelösten Körper zwischen denen des Auflösungsmittels Erscheinungen hervorbringen, die, wenn sich die wirksamen Körper und ihre Producte in der Auflösung erhalten, vollkommen dieselben sein müssen, als wenn Verbindungen in allen Verhältnissen möglich wären. Man sieht also, dafs Berthollet's scharfsinnige Untersuchungen in seiner *Statique chimique* weder der Theorie von den bestimmten Proportionen, noch den Ansichten von der Corpusculartheorie entgegen sind. Berthollet erstreckte selbst auf die festen Körper die Anwendung der Resultate seiner Beobachtungen über die Flüssigkeiten; diese Ausdehnung, in sofern

Digitized by Google

sie den Einfluſs der chemischen Masse (d. h. die Summe des Affinitätsgrades aus der vorhandenen Quantität des wirksamen Körpers) auf einen festen Körper betrifft, welcher sich in einer Flüssigkeit befindet, ist richtig, wenn der feste Körper, ungeachtet seiner Unauflöslichkeit, noch nicht gänzlich auſserhalb dem Wirkungskreise der Flüssigkeit ist; aber die Anwendung, die man nachher davon auf die trocknen und festen Körper machte, indem man z. B. annahm, daſs sich die Metalle zwischen dem Maximum und Minimum in unendlich vielen Graden oxydiren könnten, ist durch die Erfahrung widerlegt worden, welche zeigt, daſs wenn ein der Wirkung des Sauerstoffs ausgesetztes Oxyd sich nicht vollkommen in ein anderes Oxyd hat verwandeln können, das neugebildete Oxyd sich mit einem Theile des nicht veränderten Oxydes gemengt, oder bisweilen auch chemisch verbunden findet, so daſs es oft nicht schwer ist mit dem Microscope zu entdecken, daſs sie nur mit einander gemengt sind.

Es bleibt uns nun noch übrig, von der elektrochemischen Theorie aus, einige Worte über die Cohäsionskraft zu sagen, deren mechanische Erscheinungen in den letzteren Zeiten mit so vielem Erfolge studirt worden sind. Es ist bewiesen worden, daſs die regelmäſsige Form der Körper in ihren Atomen das Bestreben voraussetzt, sich vorzugsweise in gewissen Punkten mit einander in Berührung zu setzen, das heiſst, daſs sie von einer Polarität abhängt, welche folglich nur elektrisch oder magnetisch sein kann, welches letztere wir indessen durch keinen Umstand zu glauben berechtigt sind. Da alle Atome eines Körpers eine gewisse Polarität behalten, so müssen sie natürlich suchen sich mit ihren entgegengesetzten Polen zu treffen; und man könnte, in Folge ihrer Polarität, vermuthen, daſs die Cohäsion sich auf dieselbe Art bilde, wie der positiv elektrisirte Deckel des Elektrophors durch die negative Elektricität des Kuchens zurückgehalten wird, ohne gegenseitige Entladung oder Durchdringung. Man könnte von der anderen Seite die chemische Verbindung mit der Neutralisation der beiden entgegengesetzten Elektri-

Digitized by Google

citäten vergleichen, welche entsteht, wenn die untere Belegung des Kuchens mit der oberen in Verbindung gesetzt wird, wodurch eine Entladung der Elektricität bewirkt wird.

Es ist indessen unmöglich, aus diesem Gesichtspunkte die Ungleichheit der Cohäsion in den verschiedenen Körpern, oder, je nach verschiedenen Umständen, in demselben Körper, so wie die Modificationen der Cohäsion, wie Härte, Geschmeidigkeit, Zähigkeit, Sprödigkeit etc., zu erklären. Und wollte man die Gasförmigkeit dadurch erklären, dafs man sagte, die Atome wendeten sich gegenseitig ihre analogen Pole zu, und stiefsen sich einander nach allen Richtungen ab, und die Flüssigkeit dadurch, dafs man in den Achsen der Atome eine kleine Inclination voraussetzte, so wäre man genöthigt einen neuen Umstand ausfindig zu machen, wodurch ihre Achsen in einer gegenseitigen Stellung erhalten würden, aus der sie ihre Polarität unaufhörlich abzulenken streben würde.

Wir können also gegenwärtig die Cohäsion und alle ihre Modificationen noch nicht durch das erklären, was wir bis jetzt von der Elektricität, als allgemeiner Grundkraft, wissen. Die Cohäsion hängt indessen von einer Kraft ab, deren Wirkung nicht allein mechanisch, sondern auch chemisch ist, und welche den Verwandtschaften auf eine bemerkliche Art entgegen wirkt und sie modificirt; und gerade vorzüglich in den Auflösungen hat die Cohäsionskraft Gelegenheit ihre chemischen Wirkungen zu äufsern, wo sie oft eine schwächere Verwandtschaft unterstützt, die, durch das Bestreben in den festen Zustand überzugehen, eine stärkere überwindet, wie es Berthollet so gut aus einander gesetzt hat.

IV. Ueber die Bestimmung der relativen Anzahl von einfachen Atomen in chemischen Verbindungen.

Dalton, welcher den ersten Versuch machte, die Anzahl von einfachen Atomen, woraus die zusammenge-

Digitized by Google

setzten Atome mehrerer Körper gebildet sind, zu bestimmen, nahm an, dafs sich die Körper vorzugsweise in dem Verhältnisse verbinden, dafs sich ein Atom des einen Elementes mit einem Atom des anderen verbinde, und wenn nur eine Verbindungsstufe zwischen denselben bekannt war, so betrachtete er dieselbe als aus einem Atom eines jeden Elementes zusammengesetzt. Da aber, wo mehrere Oxydationsgrade von demselben Radikal bekannt waren, nahm er an, dafs die Anzahl von Sauerstoff-Atomen gleich mit der der Multipeln wäre, so dafs Kohlenoxydgas aus einem Atom Kohlenstoff und einem Atom Sauerstoff, Kohlensäure aus einem Atom Kohlenstoff mit zwei Atomen Sauerstoff, schweflichte Säure aus einem Atom Schwefel mit zwei Atomen Sauerstoff, und Schwefelsäure aus einem Atom Schwefel mit drei Atomen Sauerstoff bestände. Mehrere englische und einige deutsche Verfasser sind Dalton's Princip gefolgt. Wenn nur eine Verbindung bekannt ist, so liegt jedoch etwas Willkührliches in der Idee, ohne alle Rücksicht auf die übrigen Verhältnisse dieser Verbindung, anzunehmen, dafs sie aus einem Atome eines jeden Elementes bestehe, und es sind nun eine Menge von Beispielen allgemein anerkannt, wo es nicht der Fall ist. Man kannte z. B. damals nur einen Oxydationsgrad vom Wolfram und vom Molybdän, nämlich die Säuren dieser Metalle; wir haben aber seitdem mehrere entdeckt, so wie auch, dafs diese Säuren mehr als ein Atom Sauerstoff enthalten. Auf jeden Fall mufs man da, wo es auf Bestimmung von Zahlen ankommt, so wenig als möglich der Willkühr überlassen, und man mufs mit der gröfsten Aufmerksamkeit Alles umfassen, was irgend eine Anleitung geben kann. Ungeachtet wir wahrscheinliche Angaben über die atomistische Zusammensetzung der meisten Körper haben, so ist doch diese Kenntnifs, wie wir bald sehen werden, in vielen Fällen noch so wenig sicher, dafs man nur von sehr wenigen Körpern sagen kann, man kenne mit voller Zuverlässigkeit die Anzahl von einfachen Atomen, woraus das zusammengesetzte Atom gebildet ist.

Digitized by Google

Es giebt mehrere Arten, wie man die relative Anzahl der Atome auszumitteln sucht; wir wollen sie nun durchgehen und hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit untersuchen.

1) Eine einzige derselben giebt Resultate, welche keinem Zweifel unterworfen sind, die nämlich, wo man die relativen Volume, nach welchen sich die Bestandtheile eines Körpers verbinden, in Gasform bestimmen kann. So z. B. kennen wir mit voller Sicherheit die relative Anzahl von Atomen des Stickstoffs und Sauerstoffs in den Oxydationsstufen des Stickstoffs, die des Stickstoffs und Wasserstoffs im Ammoniak, die des Chlors und Sauerstoffs in dessen Oxydationsstufen, und die des Chlors und Wasserstoffs in der Chlorwasserstoffsäure; aber unglücklicherweise erstreckt sich diese Sicherheit nicht weiter, als bis zu denjenigen Körpern, die in isolirtem Zustande in Gasform aufgesammelt und gemessen werden können, und hört ganz auf, wenn der eine Bestandtheil eines zusammengesetzten Körpers nicht bei einer Temperatur in Gasform erhalten werden kann, wobei er sich seinem relativen Volum nach bestimmen läfst. Aber auch bei dieser einzig sichern Bestimmung haben einige Chemiker den Samen des Zweifels dadurch einzustreuen gesucht, dafs sie sich vorstellten, die Gase der brennbaren Körper, z. B. die des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors, enthielten auf ein gegebenes Volum nur halb so viel Atome als das Sauerstoffgas, so dafs z. B. zwei Volume Wasserstoffgas eine eben so grofse Anzahl Atome enthielten, als ein Volum Sauerstoffgas, weshalb man das Wasser als aus einem Atom eines jeden seiner Elemente zusammengesetzt betrachten zu können glaubte. Diese Annahme, die in keinem natürlichen Verhältnisse irgend einen Grund hat, wurde zuerst von dem englischen Chemiker Thomson aufgestellt, und ist seitdem von sehr vielen Anderen befolgt worden. Es ist klar, dafs die Unrichtigkeit dieser Annahme nicht durch Vergleichung der relativen Anzahl wägbarer Atome in den Gasen der einfachen Körper bewiesen werden kann; sie läfst sich aber von

Digitized by Google

anderen Punkten aus widerlegen. Aus dem, was ich weiter unten erwähnen werde, geht hervor, dafs wir mit völliger Sicherheit das relative Gewicht der Atome vom Schwefel und Sauerstoff kennen, woraus wiederum folgt, dafs der Schwefelwasserstoff, welcher, ganz gleich dem Wasser in Gasform, ein dem darin enthaltenen Wasserstoff gleiches Volum hat, ohne Widerrede aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Schwefel besteht. Es ist aber nichts natürlicher, als anzunehmen, dafs der eine dieser, auf gleichartige Weise zusammengesetzten Körper, so wie der andere auf zwei Atome Wasserstoff ein Atom von dem andern Bestandtheile enthalte. Wollte man dabei einwenden, der Schwefel habe so grofse Analogie mit dem Sauerstoff, dafs von dem Schwefel dasselbe gelten müsse, wie vom Sauerstoff, so kann man diesem Einwurfe die Zusammensetzung der Unterschwefelsäure entgegenstellen, welche aus zwei Atomen Schwefel und fünf Atomen Sauerstoff besteht, und welche zeigt, dafs das Gewicht vom Atom und Volum des Schwefels zu einander stehen müsse, wie bei dem Chlor, Stickstoff und Wasserstoff, d. h. dafs Atom und Volum dasselbe sein müssen. Es ist aufserdem bekannt, dafs sich Stickgas nicht mit weniger als seinem dreifachen Volum Wasserstoffgas (im Ammoniak) verbindet, man müfste also aus einem gleichen Grunde annehmen, dafs der Stickstoff 3 Mal so viel wägbare Atome als der Wasserstoff enthalte, wovon man doch auf andern Wegen die Unrichtigkeit beweisen kann.

2) Dadurch, dafs man bei einem Körper, welcher mehrere Oxydationsgrade hat, die relativen Mengen von Sauerstoff bestimmt, welche von einer gegebenen Quantität des oxydirbaren Körpers aufgenommen werden. Wenn sich diese verhalten wie 1:2, so kann diefs auch sein wie 2:4; verhalten sie sich wie 2:3, so tritt auch die Alternative ein, dafs in dem ersten Fall ein Atom Radikal verbunden sein kann mit einem Atom Sauerstoff, und in dem zweiten 2 Atome Radikal mit 3 Atomen Sauerstoff; ist das Verhältnifs wie 3:4, so kann die Alternative statt

Digitized by Google

finden, dafs einmal 2 Atome Radikal verbunden sind mit 3 Atomen Sauerstoff, und wiederum 1 Atom Radikal mit 2 Atomen Sauerstoff; ist aber das Verhältnifs wie 3:5, so ist keine Alternative möglich, und es bleibt da nur die Frage übrig, ob das Atom des Radikals eins oder zwei ist. Wir werden hierauf weiter unten zurückkommen. — Wenn ein Körper nicht mehr als eine Oxydationsstufe hat, so sucht man nach, ob es nicht unter seinen Verbindungen mit Schwefel mehrere Verbindungsstufen giebt, wie es z. B. mit Arsenik und Zinn der Fall ist.

3) Wenn sich ein elektropositives Oxyd mit einem elektronegativen, z. B. eine Basis mit einer Säure, verbindet, so ist der Sauerstoff in der letztern ein Multiplum mit einer ganzen Zahl vom Sauerstoff der ersteren, und diese Zahl ist dann gewöhnlich zugleich die Anzahl der Sauerstoff-Atome in dem negativen Oxyd. Z. B. die Salpetersäure, Chlorsäure, Jodsäure, Unterschwefelsäure enthalten 5 Atome Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt; die Schwefelsäure enthält 3 Atome Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt; die schweflichte Säure enthält 2 Atome Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{2}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Wenn es nun der Fall ist, dafs das Resultat von der Oxydationsreihe mit der Zahl übereinstimmt, welche von der Sättigungscapacität abgeleitet wird, so kann man ziemlich sicher sein, die richtige gefunden zu haben. In den Fällen, wo der Sauerstoff in dem negativen Oxyde nicht ein gerades Multiplum vom Sauerstoffgehalt des positiven Oxydes ist, sondern sich zu dem letzteren wie 3:2 oder wie 5:2 verhält, so enthält das negative Oxyd in dem erstern Falle 3 und in dem letztern 5 Atome Sauerstoff.

4) Wenn ein Körper mit einem andern Körper isomorph ist, worin man die Anzahl der Atome kennt, so wird dadurch die Anzahl von Atomen in beiden bekannt, weil die Isomorphie eine mechanische Folge der Gleichheit in der atomistischen Construction ist. Ich habe schon in dem Vorhergehenden an mehreren Stellen die wichtige

Digitized by Google

Entdeckung von Mitscherlich berührt, welche unter dem Artikel „Krystallisation“ im 4ten Th. ausführlicher beschrieben werden wird, dafs nämlich Körper, aus einer gleichen Anzahl auf gleiche Weise vereinigter Atome zusammengesetzt, dieselbe Form annehmen, wenn sie krystallisiren; so jedoch, dafs zwei Grundformen möglich zu sein scheinen, und dafs von isomorphen Körpern sich gewisse vorzugsweise zu der einen und andere zu der zweiten halten, in welchem Falle ihre isomorphe Natur schwieriger darzulegen ist. Bei denen jedoch, welche sich vorzugsweise zu derselben Form halten, ist das Resultat leicht gegeben. Aus leicht einzusehenden Gründen kann dieses Verhältnifs eben so positive Resultate geben, als die Messung der relativen Volume der Bestandtheile in Gasform. Folgendes Beispiel mag zeigen, wie wir durch die Isomorphie die Anzahl der Atome kennen lernen können. Wir kennen vom Aluminium bis jetzt nur ein Oxyd, die Thonerde. Vor der Entdeckung der Isomorphie hatte man wohl aus den Verhältnissen, in welchen sich die Thonerde mit elektropositiveren Oxyden verbindet, geschlossen, dafs sie 3 Atome Sauerstoff enthalten müsse, aber nun fand Mitscherlich, dafs die Thonerde mit Eisenoxyd und Manganoxyd isomorph sei, von welchen es durch die Sauerstoff-Multipla in der Oxydationsreihe bekannt ist, dafs sie 3 Atome Sauerstoff enthalten. Durch die Isomorphie ist es deshalb nun auch vollkommen bewiesen, dafs auch die Thonerde 3 Atome Sauerstoff enthält. Eben so fand Mitscherlich, dafs Kupferoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Zinkoxyd, Manganoxydul, so wie Talkerde und Kalkerde unter sich isomorph seien, dafs aber wiederum durch eine andere Grundform, welche die Verbindung der Kalkerde mit Kohlensäure gemein hat mit den kohlensauren Verbindungen von Baryterde, Strontianerde und Bleioxyd, diese mit der Kalkerde isomorph seien, und daraus folgt, dafs wenn die Anzahl von Atomen in einem einzigen dieser 11 Oxyde mit Sicherheit bestimmt werden kann, sie für alle bekannt ist.

Aus dem, was ich nun angeführt habe, könnte es wohl

Digitized by Google

den Anschein haben, als besäfsen wir Auswege genug, die Anzahl der Atome in allen Oxyden kennen zu lernen; aber dem ist nicht so, und wir sind noch sehr unsicher, was von der Schwierigkeit, mit Sicherheit die Anzahl von Atomen der Radikale zu bestimmen, herrührt. Betrachten wir die Verbindungen des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors und Jods, so finden wir sie in den meisten Fällen zusammengesetzt aus 2 Atomen Radikal mit 1, 2, 3 und 5 Atomen Sauerstoff. Daraus bietet sich natürlicherweise die Vermuthung dar, dafs, so wie das erste Oxyd der erwähnten Körper aus 2 Atomen Radikal mit 1 Atom Sauerstoff besteht, dieſs ein allgemeiner Anfang der Oxydationsreihe sein könne. — Auf der andern Seite ist es, bei Vergleichung der Oxydationsstufen des Schwefels, welche nach den Multipeln 1, 2, 2½ und 3 statt finden, ziemlich sicher, dafs in dem ersten, zweiten und vierten Terme ein Atom Radikal mit 1, 2 und 3 Atomen Sauerstoff verbunden ist, und dafs in dem dritten 2 Atome Schwefel mit 5 Atomen Sauerstoff vereinigt sind, wodurch die Unterschwefelsäure, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, mit der Salpetersäure, Chlorsäure und Jodsäure analog ist. Wenn in diesen Säuren des Schwefels das letztere, statt ein, zwei Atome ausmachte, so würde die Unterschwefelsäure aus 3 Atomen Radikal mit 5 Atomen Sauerstoff bestehen, ein Verhältnifs, von dem wir in der unorganischen Natur durchaus keine entsprechenden Beispiele finden. Wir können aber in diesem Falle jede Ungewifsheit wegräumen; denn das Atom des Schwefels kann eben so leicht aus den Verbindungen bestimmt werden, in die er als negativer Bestandtheil eingeht, nämlich aus der Zusammensetzung der durch ihn, als negativen Körper, gebildeten Säuren, der Schwefelbasen und Schwefelsalze, und da bei Bestimmung der Atome des Schwefels dieselben Regeln gelten müssen, wie bei Bestimmung der Sauerstoff-Atome, und das Resultat dann dasselbe Gewicht für das Atom des Schwefels giebt, als wenn die Schwefelsäure als aus 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet wird, so kann die-

Digitized by Google

ser Punkt als vollkommen entschieden angesehen werden. Wir haben dadurch zwei Oxydationsreihen, von welchen ich die eine die Stickstoffreihe nennen will, die, wenn R ein Atom Radikal und O ein Atom Sauerstoff bedeutet, aus $2R+O$, $R+O$, $2R+3O$ *), $2R+5O$ gebildet ist. Die andere, welche ich die Schwefelreihe nennen will, ist gebildet aus $R+O$, $R+2O$, $R+3O$ u. s. w. **). Wir sind so nahe gekommen, dafs wir bestimmt sagen können, die Oxydationsreihe eines Körpers werde eine von diesen sein; aber es ist gegenwärtig für die meisten brennbaren Körper unmöglich, mit voller Sicherheit zu entscheiden, zu welcher von diesen dieselben gehören. Wir werden weiter unten sehen, dafs die Umstände für die Stickstoffreihe, als die allgemeinste, sprechen; dagegen hat die des Schwefels einen so ausgemachten Vorzug hinsichtlich der Einfachheit der Berechnung, dafs sie aus diesem Grunde vorzugsweise von mir gewählt wurde, bis dafs es, wenn nicht bewiesen, wenigstens höchst wahrscheinlich gemacht worden ist, dafs sie nicht die richtige sei. Wo man zum Berechnen eine derselben wählen mufste, habe ich überall, wo es nicht gegeben ist, zu welcher Reihe ein Körper gehört, die Reihe des Schwefels angenommen. Der einzige Fehler, welcher hierbei gemacht wird, ist, dafs das Atom des Radikals doppelt so schwer wird, als es ist; da es aber beständig zu demselben Gewicht berechnet wird, so

*) Ich habe absichtlich die von $R+2O$ nicht aufgestellt, welche von französischen Chemikern *acide nitreux* genannt wird, weil sowohl ihre Zusammensetzungs- als Zersetzungs-Erscheinungen zeigen, dafs sie bei dem Stickstoff besteht aus einem Atom Stickstoffoxyd, verbunden mit einem Atom Salpetersäure, das heifst, aus 3 Atomen Stickgas und 6 Atomen Sauerstoffgas.

**) Es ist hier nicht meine Meinung, anzudeuten, dafs es in der Natur zwei verschiedene Reihen gebe, sondern es handelt sich blofs darum, dafs wir von dem, was wir mit Gewifsheit wissen, auf das, was nicht durch directe Versuche ausgemittelt werden kann, geleitet werden. Ich halte es daher für sehr wahrscheinlich, dafs die in der Reihe des Schwefels fehlenden Glieder, die sie der des Stickstoffs gleich machen würden, nämlich $2R+O$ und $2R+3O$, möglicherweise künftig noch entdeckt werden.

Digitized by Google

hat dieſs keinen Einfluſs auf die Richtigkeit der Berechnungen.

Ich werde nun einige Beispiele von den Betrachtungen anführen, durch welche man sich bei der Wahl zwischen den beiden Reihen leiten lassen kann.

Untersuchung der Oxydationsreihe des Kohlenstoffs. Der Kohlenstoff hat drei Oxydationsstufen, welche sich unter einander wie 1, $1\frac{1}{2}$ und 2, oder wie 2, 3 und 4 verhalten. Mehrere Gründe sprechen in dem Grade gegen den Umstand, das Kohlenoxyd enthalte 2, und die Kohlensäure 4 Atome Sauerstoff, daſs ich nicht glaube, daſs sie in Betrachtung zu kommen brauchen. Es bleibt dann die Frage übrig, ob das Kohlenoxyd $R+O$ oder $2R+O$ sei. Beide Meinungen haben ausgezeichnete Autoritäten für sich. Wenn das Kohlenoxyd die zuerst angeführte Zusammensetzung hat, so ist die Oxalsäure $4R+3O$; gewiſs fehlt es uns an Beispielen einer solchen Zusammensetzung in der unorganischen Natur; aber die Oxalsäure ist ein Product von organischen Substanzen, und da wäre diese Zusammensetzung nicht ungewöhnlich. Ein Volum kohlensaures Gas verwandelt sich in 2 Vol. Kohlenoxydgas, und dieſs würde eben sowohl statt haben, wenn sich 2 Vol. Kohlengas mit 1 Vol. Sauerstoffgas verbänden und sich zu 2 zusammenzögen, als wenn sich ein Volum eines jeden Elementes, wie gewöhnlich, ohne Condensation verbände. Wenn aber das kohlensaure Gas aus 1 Volum Kohlenstoff und 1 Volum Sauerstoffgas besteht, so wären seine Elemente zur Hälfte zusammengezogen, weil es nur das Volum des Sauerstoffgases einnimmt; besteht es dagegen aus 2 Volumen Sauerstoffgas und 1 Volum Kohlengas, zu 2 zusammengezogen, so stimmt dieſs mit einem ganz gewöhnlichen Verhältnisse überein. Wir sehen ferner, daſs die Kohlensäure in ihren festesten Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden 2 Mal den Sauerstoff der Base enthält, ein Verhältniſs, welches wiederum mit der Annahme von 2 Atomen Sauerstoff in der Kohlensäure übereinstimmt; und vergleicht man nun alle Wahrscheinlichkeiten für den

Digitized by Google

einen oder den andern Anfang der Reihe, so bleibt die gröfste Wahrscheinlichkeit offenbar bei R+O, 2R+3O, R+2O.

Bei dem Arsenik und dem Phosphor findet dieselbe Oxydationsreihe wie bei dem Stickstoff statt, nämlich 2, 3 und 5; denn der Schwefel (im Realgar) füllt bei dem Arsenik aus, was in den Oxydationstufen fehlt. Hier entsteht folglich ebenfalls die Frage, ob diese Säuren 2 Atome Radikal oder 1 enthalten. Es ist gewifs keine nothwendige Folge der Reihe, dafs die Säuren 2 Atome Radikal auf 3 und 5 Atome Sauerstoff enthalten; aber von den Fällen, die determinirt werden konnten, ist keiner, welcher ein Atom Radikal enthält. Die Fälle, welche noch zu determiniren übrig sind, sind die beiden angeführten, so wie die Antimonsäure und die Mangansäure. Von dem Bekannten sollte man auf das Unbekannte schliefsen können. Aber auf der andern Seite mufs folgender Umstand, der möglicherweise für das Gegentheil spräche, nicht unbemerkt gelassen werden, nämlich: die Salpetersäure, die Chlorsäure, die Jodsäure, die Unterschwefelsäure sättigen eine Quantität Basis, deren Sauerstoff $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts ist; die Arseniksäure und die Phosphorsäure dagegen sättigen eine Quantität Basis, deren Sauerstoff $\frac{2}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts ist, also das Doppelte von den vorhergehenden; sie sind mit einander isomorph, aber nicht isomorph mit einer der vorhergehenden. Dieſs könnte vielleicht davon eine Folge sein, dafs in diesen Säuren das Verhältnifs des Radikals zum Sauerstoff ein anderes sei, als in der Salpetersäure und der Chlorsäure. Indessen halte ich, zumal, da in der Reihe des Schwefels selbst die 5 Atome Sauerstoff haltende Unterschwefelsäure auch 2 Atome Radikal aufnimmt, die Idee von 2 Atomen Radikal in unorganischen Säuren, welche 5 Atome Sauerstoff enthalten, für so überwiegend, dafs die Atomzahlen 5:2 in den Säuren so lange als immer zusammengehörend betrachtet werden könnten, bis dafs ein Beispiel vom Gegentheile zur Genüge bewiesen werden würde.

Die

Digitized by Google

Die Bestimmung der Oxydationsreihe der elektropositiven Metalle gehört zu den wichtigsten Punkten in der Atomlehre. Ich habe erwähnt, dafs mehrere der stärkeren Basen unter den Metallen mit den alkalischen Erden isomorph sind, so wie, dafs Eisenoxyd, Manganoxyd und Chromoxyd mit der Thonerde isomorph sind. Aus der Lehre von den isomorphen Körpern folgt, dafs brennbare Körper, welche mit einer gewissen Anzahl von Sauerstoff-Atomen unter sich isomorph sind, es auch sein müssen, wenn sie sich mit einer anderen, aber gleichen, Anzahl von Sauerstoff-Atomen verbinden. Daher gehören auch Aluminium und Chrom zu den zuvor erwähnten isomorphen Körpern. Aus uns unbekannten Ursachen bieten nicht alle Körper eine gleiche Anzahl oder entsprechende Oxydationsstufen dar, aber diejenigen, welche den isomorphen Körpern angehören, kann man als allen gemeinschaftlich, und folglich den einen eine Verbindungsstufe ergänzend betrachten, die bei dem andern fehlt. Auf diese Weise bekommen wir, wenn wir die relativen Mengen von Sauerstoff betrachten, die sich mit diesen Körpern verbinden, folgende Multipeln, nämlich:

1 im Kupferoxydul;
2 im Kupferoxyd, Eisenoxydul u. a. m.;
3 im Eisenoxyd, Manganoxyd, der Mennige u. a.;
4 im braunen Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd;
5 in der Mangansäure.

Vergleichen wir nun die Schwefelungsstufen des Eisens (Th. II. p. 363—374.) mit Ausnahme der ersten, so finden wir da die Multipeln 1, 2, 3 und 4, wobei 2 und 3 in der Schwefelreihe, 2 und 3 in der Oxydationsreihe entsprechen. Das Angeführte scheint ziemlich gute Veranlassungen zu geben, diese Multipeln als den Ausdruck der richtigen Anzahl von Schwefel- und Sauerstoff-Atomen, verbunden mit einem Atom vom Radikal, zu betrachten. Auch habe ich dieſs lange für die Berechnung der Atome dieser Körper zum Grunde gelegt, jedoch nicht ohne alle die Umstände im Gesicht zu behalten, welche dagegen sprechen konnten, und nicht ohne die Unsicherheit und

Digitized by Google

den dabei begangenen möglichen Irrthum einzugestehen *). Eine mehr erweiterte Erfahrung, und vorzüglich die Anwendung der durch die Isomorphie gegebenen Resultate, die damals noch nicht entdeckt waren, haben mich seitdem veranlafst, in diesem Falle die Ansichten zu verändern und, statt die eben angeführte Reihe als aus einem Atom Radikal mit 1, 2, 3, 4 und 5 Atomen Sauerstoff bestehend zu betrachten, sie als aus $2R+O$, $R+O$, $2R+3O$, $R+2O$, $2R+5O$ zusammengesetzt anzusehen, das heifst, für die elektropositiven Metalle die Oxydationsreihe des Stickstoffs und nicht die des Schwefels, so wie wir sie gegenwärtig kennen, anzunehmen. Die Aenderung, welche diefs in den früher von mir angenommenen Verhältnissen macht, betrifft hauptsächlich das Gewicht vom Atom der elektropositiven Metalle, welches hierdurch auf die Hälfte herabgesetzt wird.

Ich will nun die Gründe angeben, welche mich veranlafsten, die zuletzt angeführte Reihe als die richtigste zu betrachten.

1) Setzt dieselbe kein so grofses Uebergewicht in den Atomen des Sauerstoffs, oder im Allgemeinen in den Atomen des elektronegativen Elementes, und auch nicht bei mehreren Metallen so viele fehlende oder noch unentdeckte Verbindungsgrade voraus. So lange man in dem Chlor Sauerstoff annahm, waren seine höheren Oxydationsgrade Beispiele von Verbindungen mit vielen Atomen Sauerstoff; wir haben in dem Vorhergehenden gesehen, dafs selbst die oxydirte Chlorsäure nur 3 Atome Sauerstoff auf ein Atom Radikal enthält, und wenn wir die Oxydationsreihe des Stickstoffs für die Metalle im Allgemeinen annehmen, so werden 3 Atome Sauerstoff auf 1 Atom Radikal die höchste, bis jetzt bekannte Oxydationsstufe.

2) Einige Metalle, z. B. das Zink, das Blei, das Wismuth, das Kupfer und das Quecksilber haben in ihrer er-

*) Ich verweise hierüber auf meine kleine Schrift: *Essai sur la Théorie des proportions chimiques etc. Paris* 1819. *Introduct. p. XV.* und mehrere andere Stellen darin.

Digitized by Google

sten Oxydationsstufe entweder nicht das Vermögen, sich mit Säuren zu verbinden, oder thun es nur unter gewissen Bedingungen; aber in beiden Fällen wird dieses Oxyd von stärkeren Säuren, welche dasselbe nicht oxydiren können, z. B. von Schwefelsäure, zersetzt, wobei reducirtes Metall und die folgende Oxydationsstufe, die sich dann als Basis mit der Säure verbindet, hervorgebracht werden. Es ist dann wahrscheinlicher anzunehmen, daſs $2R+O$ ein R abscheide, und daſs die stärkste Affinität bei $R+O$ liege, als daſs von 2 Atomen $R+O$ das eine seinen Sauerstoff dem andern abgebe, um ein R und $R+2O$ zu bilden, dessen Zusammensetzung dann auf der stärkeren Affinität beruhen würde. Indessen sind alles dieſs nur Wahrscheinlichkeiten, für sich selbst unzureichend, etwas zu entscheiden.

3) Im Zusammenhang mit ihren vortrefflichen Untersuchungen über die Wärme, stellten Dulong und Petit verschiedene Forschungen über die eigenthümliche Wärme mehrerer der gewöhnlichen Metalle an, und fanden dieselbe in dem Grade abnehmend, als die Atomgewichte zunahmen, so, daſs durch Multiplication der ersteren mit letzteren immer dieselbe Summe erhalten wurde. Dieſs traf jedoch nur in dem Falle ein, wo das Atomgewicht dieser Metalle so genommen wurde, wie es aus der nun angenommenen Reihe folgt. Das Atom des Schwefels, dessen Gewicht ich (mit einiger Unsicherheit in den letzten Decimalen) mit Gewiſsheit für bekannt halte, dient dabei zur Vergleichung. Nimmt man dann die Oxydationsreihe des Stickstoffs für diese Metalle an, so wird das Product ihres Atomgewichts, multiplicirt mit ihrer eigenthümlichen Wärme, gleich mit demselben Product vom Atomgewicht und der eigenthümlichen Wärme des Schwefels; nimmt man aber die Oxydationsreihe des Schwefels an, so fällt das Atom doppelt so schwer aus, und das erwähnte Product von der Multiplication des Atomgewichts mit der eigenthümlichen Wärme wird dann doppelt so groſs, als das des Schwefels. Ein überzeugender Grund, um, wenn

Digitized by Google

man das Atomgewicht des Schwefels als gekannt annimmt, das der übrigen zur Hälfte herabzusetzen.

Ich will hier die Resultate von Dulong's und Petit's Vergleichungen anführen.

	Eigenthüml. Wärme.	Atom-gewicht.	Product ihrer Multiplication.
Schwefel	0,1880	201,15	0,3790
Gold	0,0298	1243,0	0,3704
Platin	0,0314	1215,2	0,3816
Zinn	0,0514	735,3	0,3779
Wismuth	0,0288	1330,4	0,3835
Kupfer	0,0949	395,7	0,3755
Blei	0,0293	1294,5	0,3793
Zink	0,0927	403,2	0,3738
Nickel	0,1035	369,7	0,3826
Eisen	0,1100	339,2	0,3731.

Die zwischen den Zahlen in der dritten Columne entstehenden Verschiedenheiten sind von zu geringer Bedeutung, als dafs nicht in den angeführten Fällen das Verhältnifs zwischen dem eigenthümlichen Gewichte und dem Atomgewichte als constant betrachtet werden könnte.

Man kann sich dabei fragen, ob dieses Verhältnifs so beständig sei, dafs man aus der eigenthümlichen Wärme eines Körpers mit Sicherheit sein Atomgewicht berechnen kann. Diefs möchte noch nicht zu beantworten sein; aber unter den von Dulong und Petit untersuchten Körpern fanden sich mehrere, bei welchen es nicht der Fall war. Arsenik und Antimon liefsen sich nicht zu einem solchen Resultate bringen. Silber und Tellur gaben die Summe doppelt so grofs, als sie, allen Gründen nach zu vermuthen, sein zu müssen scheint, und Kobalt, welches eins der zuvor erwähnten isomorphen elektropositiven Metalle ist, mit denen es eine und dieselbe Oxydationsreihe hat, und dessen Atom man folglich als eben so bekannt, als das jener betrachten kann, gab das Product von der Multiplication des Atomgewichtes mit der eigenthümlichen

Digitized by Google

Wärme $1\frac{1}{2}$ Mal so groſs, als es ausfallen sollte. Wenn nun das von der eigenthümlichen Wärme abgeleitete Resultat das richtige wäre, so würde die Oxydationsreihe des Kobalts bestehen aus $3R+2O$, $R+O$, $3R+4O$, wobei $3R+2O$ das Kobaltoxyd sein würde. Ein solches Verhältniſs ist, wenigstens für gegenwärtig, durchaus nicht wahrscheinlich. — Eine Fortsetzung von Dulong's und Petit's vortrefflicher Arbeit in diesem Gegenstande würde indessen ein wesentlicher Dienst für die Wissenschaft sein.

4) Bei der Untersuchung der Oxydationsreihe des Chroms findet das ungewöhnliche Verhältniſs statt, daſs in der niedrigsten Oxydationsstufe des Chroms, dem Oxydul, sich der Sauerstoff zu der Sauerstoffmenge in der höchsten, der Chromsäure, wie 1:2 verhält. Dagegen findet man, daſs in chromsauren Salzen die Säure eine Quantität Basis sättigt, deren Sauerstoff $\frac{1}{2}$ von dem der Säure ist, woraus man mit Grund schlieſsen kann, daſs diese Säure 3 Atome Sauerstoff enthält; aber aus Mitscherlich's Untersuchungen ist es auf der andern Seite bekannt, daſs das Chromoxydul isomorph ist mit Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde, und daſs es folglich ebenfalls 3 Atome Sauerstoff enthalten muſs; und da sich erweislich in beiden eine gleiche Anzahl von Sauerstoff-Atomen findet, so muſs die Ursache des multipeln Verhältnisses von 1:2 darin liegen, daſs, wenn die Chromsäure $R+3O$ ist, das Chromoxydul $2R+3O$ ist, was wiederum vollkommen mit der Zusammensetzung von Eisenoxyd und Manganoxyd übereinstimmt, die aus der zuvor angenommenen Reihe folgt.

Ferner ist es bekannt, daſs in der Oxydationsreihe des Mangans die Sauerstoffmultipeln sich wie 2, 3, 4 und 5 verhalten, und daſs das letzte davon eine Säure ist; wir haben vorher gesehen, daſs Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff, aller Wahrscheinlichkeit nach, immer 2 Atome Radikal enthalten; wenn aber die Mangansäure $2R+5O$ ist, so ist das Manganoxyd auch $2R+3O$, und auf diese Weise leiten alle Umstände, die uns hier leiten können, zur Annahme derselben Reihe.

Digitized by Google

Ich bekenne aufrichtig, dafs die Verhältnisse des Chroms und Mangans, vor allen andern, mich bestimmt haben, die Reihe des Stickstoffs, als die, aller Wahrscheinlichkeit nach, richtigste zu wählen, und die dem Ansehen nach weit einfachere, die ich zuvor befolgte, aufzugeben. Diese kann möglicherweise auch richtig sein, wenn, aus zuvor angeführten Gründen, die Anzahl von einfachen Atomen in den zusammengesetzten nicht so einfach ist, als die Rechnung sie giebt, sondern dafs, was nach der Rechnung aus R+O besteht, eigentlich aus 2R+2O besteht. Schwerlich möchte indessen hierüber etwas von Seiten der Erfahrung ausgemacht werden können; aber die Vermuthung, dafs eine Verbindung von einem Atom mit einem in der Natur nicht existire, obgleich es nach unsern Rechnungen der Fall ist, kann einigen Grund darin bekommen, dafs ein solches, aus zwei Sphären zusammengesetztes Atom nur eine lineäre Dimension haben würde, während dagegen aus 3, 4, 5, 6 etc. Sphären Körper entstehen, welche, wenn ich so sagen darf, den Keim zu der bestimmten mathematischen Figur enthalten, die an ihren Krystallen in so grofser Regelmäfsigkeit wahrzunehmen ist.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dafs wir die stärkeren Basen als aus einem Atom Radikal und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt betrachten, und hiernach berechnen wir das Atomgewicht der Radikale.

V. Ueber die Art, die relativen Gewichte der einfachen Atome zu bestimmen und mit einander vergleichbar zu machen.

Eine der einfachsten Methoden, die relativen Gewichte der Atome zu bestimmen, ist die, dafs man mit gehöriger Genauigkeit die Körper in Gasform wägt und das specifische Gewicht derselben mit einander vergleicht. Allein abgesehen davon, dafs diese Methode sich nur bei sehr wenigen Körpern ausführen läfst, erfordern auch

Digitized by Google

solche Versuche, wenn das Resultat genau werden soll, einen hohen Grad von Geschicklichkeit und unausgesetzte Aufmerksamkeit auf eine Menge von Schwierigkeiten, die man zu besiegen hat. Von solcher Art ist die Schwierigkeit, eine Gasart absolut rein, ohne Einmengung von Luft, Wassergas und andern Gasarten, zu erhalten; die Schwierigkeit, das zu wägende Gas genau von gleicher Elasticität mit der der Luft während der Wägung zu bekommen u. s. w. Das Atomgewicht des Sauerstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs haben auf diese Weise so ziemlich genau bestimmt werden können, weil diese Gase keine Einwirkung ausüben auf die metallnen Hähne des Gefäfses und auf das Fett, womit diese, um dicht zu halten, überzogen sind. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs hat auf gleiche Art aus der Wägung des Kohlensäuregases, das ein dem seinigen gleiches Volumen Sauerstoffgas enthält, abgeleitet werden können, da alles, was jenes mehr wiegt als dieses, Kohlenstoff ist. Solche Gase hingegen, die mit Leichtigkeit die Hähne angreifen, oder von dem Fette auf ihnen absorbirt, oder sonst leicht verändert werden, wie z. B. Chlor, Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas, so wie auch die sauren Gase im Allgemeinen, können auf diese Weise wohl approximativ gewogen werden; aber das Resultat dieser Wägung kann den hohen Grad von Genauigkeit nicht erreichen, welche in der Gewichtsbestimmung bei den Körpern in fester, oder zuweilen in flüssiger Gestalt durch gut gewählte synthetische oder analytische Methoden erreicht werden kann.

Die gewöhnlichste Weise, die Atomgewichte der Körper zu erhalten, besteht darin, die Verbindungen derselben mit Sauerstoff mit möglichster Genauigkeit zu analysiren, sobald man, durch das, was ich vorhin angeführt habe, die relative Anzahl der Atome in der Verbindung kennt. Wenn sie z. B. aus 3 Atomen Sauerstoff und einem Atom des Radikals besteht, so verhält sich das Gewicht von einem Atom Sauerstoff zu einem Atom des Radikals, wie $\frac{1}{3}$ der gefundenen Sauerstoffmenge zu der ganzen gefundenen Menge des Radikals, oder blofs zu der Hälfte

Digitized by Google

derselben, wenn das Atom des Oxydes aus 3 Atomen Sauerstoff und 2 Atomen Radikal besteht.

Um die gefundenen Atomgewichte mit einander vergleichbar zu machen, nimmt man das Gewicht eines unter ihnen zur Einheit an, mit welchem man alsdann die anderen vergleicht und sie alle damit proportional macht, ganz so, wie wir das specifische Gewicht der Körper mit dem zur Einheit angenommenen Gewicht des Wassers vergleichen.

Bei der Wahl des Körpers, welcher die Einheit vorstellt, haben die Chemiker sich zwischen dem Sauerstoff und dem Wasserstoff getheilt.

Dalton, welcher zuerst einen solchen Vergleich versuchte, wählte dazu den Wasserstoff, darum, weil dessen Atomgewicht das kleinste von allen ist. Dalton's Beispiel ist hernach von einer Menge von Chemikern befolgt worden und hat eine Art von Bürgerrecht erhalten, durch die Beobachtung von Prout, dafs die Atomgewichte der Körper, wie sie durch directe Versuche gefunden werden, den geraden Multipeln des Atomgewichts vom Wasserstoff so nahe kommen, dafs die Abweichung möglicherweise nur den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden kann. Bei dieser Berechnung nahm Prout das Atomgewicht des Wasserstoffs gleich an mit zwei Volumen Wasserstoffgas, und wenn diese Beobachtung richtig wäre, so müfsten die Atomgewichte aller Körper ohne Rest dividirbar sein durch die Summe, welche das Gewicht von zwei Atomen Wasserstoff ausdrückt, oder das specifische Gewicht aller Gase müfste ohne Rest dividirbar sein durch das doppelte spec. Gewicht des Wasserstoffgases. Versuchen wir es unter der letzteren Form, so finden wir, dafs, wenn das specifische Gewicht des Wasserstoffgases 0,0688, also das Doppelte desselben 0,1376 ist, dasselbe das Gewicht des Stickgases =0,976 mit 7,09, das des Kohlensäuregases =1,524 mit 11,075, das des Sauerstoffgases mit 8,014, und das des Chlors =2,4252 mit 17,62 dividirt. Wenn man auch bei den drei ersten die Abweichung für Beobachtungsfehler halten könnte, so ist sie doch beim

Digitized by Google

Chlor zu grofs, als dafs man sie für einen Fehler in der Beobachtung halten könnte, selbst wenn man annähme, dafs dergleichen sowohl bei der Wägung des Chlors, als auch bei der des Wasserstoffs begangen sein sollten. Durch Vergleichung mit dem Gewicht des Wasserstoffs zu gleichen Volumen wird überdiefs dem Fehler auch nicht abgeholfen. Auf jeden Fall verdient dieser Gegenstand so ausführlich untersucht zu werden, dafs man, falls Prout's Bemerkung ohne Grund ist, sie als vollkommen widerlegt zu betrachten hat, oder, falls sie richtig, dafs man sie als zuverlässig annehmen kann. Statt dessen haben mehrere Chemiker auf den Anschein der Sache dieselbe für gegeben betrachtet und danach Tabellen errichtet. Diese Frage zu entscheiden ist schwer. Der geringste Fehler in dem Atomgewicht des Wasserstoffs wird bei der Berechnung so oft multiplicirt, dafs die Uebereinstimmung mit den geraden Multipeln, eben so leicht wie die Abweichung von ihnen, eine Folge der Beobachtungsfehler sein kann. Bei einigen Körpern liegt sogar das ganze Atomgewicht des Wasserstoffs nicht völlig aufserhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler. Ist Prout's Vermuthung gegründet, so kann das Atomgewicht des Wasserstoffs nur genau auf die Art erhalten werden, dafs man die Atomgewichte der übrigen Körper mit den vorausgesetzten Multipeln dividirt und von den verschiedenen auf diese Art erhaltenen Resultaten die Mittelzahl nimmt. Jedoch hat ein solches Multiplum-Verhältnifs zwischen dem Atomgewicht des Wasserstoffs und dem der übrigen Körper keinen Grund von der Art, dafs es theoretisch vorausgesetzt werden könnte, sondern dessen Wirklichkeit, falls sie statt findet, mufs für die Atome eines jeden Körpers factisch nachgewiesen werden. Ein solcher Versuch ist von Thomson gemacht worden, aber auf eine Weise, welche die Frage eben so unentschieden gelassen hat. Sein Verfahren bestand darin, dafs er die von Andern bestimmten Atomgewichte auf das nächste gerade Multiplum des doppelten Atomgewichts vom Wasserstoff reducirte, und danach bestimmte er alsdann die

Digitized by Google

Gewichte der zusammengesetzten Atome. Um nun zu beweisen, dafs die von ihm auf diese Art gefundenen Zahlen die einzig richtigen seien, hat er sie einer Probe unterworfen, die, wenn sie einschlägt, in vielen Fällen entscheidend ist, der nämlich, dafs von solchen Salzen, die sich gegenseitig zersetzen, wie z. B. von schwefelsaurem Kali und Chlorbaryum, diejenigen Quantitäten, welche hernach als Atomgewichte angenommen werden, einander genau ausfällen; er führt dabei an, dafs die Fällung stets so vollständig eintraf, wie es die Berechnung voraussetzte. — Ich habe gerade das angeführte Beispiel auf das allersorgfältigste mit reinen Materialien und mit äufserster Genauigkeit abgewogenen Quantitäten wiederholt und gefunden, dafs $2\frac{1}{4}$ Procent vom Chlorbaryum unausgefällt blieben *). Thomson's Arbeit in diesem Felde ist also zum wenigsten unzuverlässig.

Die andere Methode zur Vergleichung der Atomgewichte besteht darin, das Atomgewicht des Sauerstoffs zur Einheit anzunehmen. Ich gebe dieser vor der ersteren den Vorzug, aus dem Grunde, weil die meisten Körper, mit denen die Chemie sich beschäftigt, Oxyde oder Verbindungen von Oxyden sind, und es also eine grofse Erleichterung bei allen Berechnungen ist, nur 100, 200, 300 u. s. w. dem Atome des Radikals hinzuzulegen zu brauchen, um die Gewichte der Oxyde zu erhalten. Denen, welche das Atom des Wasserstoffs zur Einheit annehmen, entgeht diese Erleichterung; sie nehmen das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 8 oder 16 an, je nachdem sie das Gewicht des Sauerstoffs mit 2 oder mit einem Atom Wasserstoff vergleichen. Man mufs dann beständig diese Zahl mit 2, 3 oder 5 multipliciren, um das Gewicht der Sauerstoffatome zu erhalten, die zu dem Atomgewicht des Radikals addirt werden sollen. In Rücksicht

*) Dieser Versuch ist mehrmals mit denselben Resultaten wiederholt worden, und zwar mit Salzen, die jedes Mal besonders aus reinen Materialien bereitet wurden, damit kein unbeachteter zufälliger Umstand dazu beitragen konnte.

Digitized by Google

auf Leichtigkeit und Einfachheit in der Berechnung hat also der Sauerstoff als Einheit grofse Vorzüge und wird sie auch behalten, selbst wenn das zuvor angeführte Multiplum-Verhältnifs des Wasserstoff-Atomgewichtes sich bestätigen sollte.

Ich nehme das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 100 an. Man hat dagegen eingewandt, dafs hierdurch die Zahlen zu grofs würden. Aber diesem Einwand fehlt aller gültiger Grund, denn eine gewisse Gröfse wird bei jedem Decimalbruch erfordert, damit er so nahe wie möglich die volle Genauigkeit erhält. Derjenige, welcher keine grofse Genauigkeit braucht, kann nach üblicher Weise die Zahl abkürzen, indem er so viel abnimmt, dafs nur die beiden ersten Ziffern übrig bleiben; derjenige aber, welcher eine grofse Genauigkeit gebraucht, kann sich nicht mit einer so kurzen Zahl behelfen. Die englischen Schriftsteller sehen sehr darauf, dafs die Zahlen kurz und leicht zu behalten sind, und machen sich deshalb kein Gewissen daraus, ein gefundenes Resultat bis zum nächsten Multiplum des doppelten Wasserstoffatoms zu verkleinern oder zu vergröfsern, wodurch sie alle Brüche los werden. Es scheint mir aber nicht Recht zu sein, die Zahlen zur Erleichterung für das Gedächtnifs abzukürzen, wenn es auf Kosten der Genauigkeit geschieht, weil sich gewifs höchst selten jemand in dem Falle befindet, dafs er sich bei einer chemischen Berechnung nur auf sein Gedächtnifs zu verlassen braucht, und bei einer genauen Berechnung darf man es niemals thun.

VI. Ueber die Art, durch Formeln die Zusammensetzung der Körper auszudrücken, sowohl hinsichtlich ihrer Elemente, als auch hinsichtlich der Anzahl ihrer Atome.

In dem Vorhergehenden haben wir gesehen, wie die Symbole der Radikale und des Sauerstoffs die Vorstellungen von den verschiedenen Oxydationsreihen erleichtern. Wenn man einem jeden Körper ein besonderes Zeichen

Digitized by Google

giebt, welches das relative Gewicht seines Atomes vorstellt, so kann man davon einen allgemeineren Gebrauch machen. Zu diesen Zeichen wählen wir den Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen der Körper. Wenn die Namen mehrerer Körper mit demselben Buchstaben anfangen, so setze man den ersten Buchstaben hinzu, welchen sie nicht gemeinschaftlich besitzen. So z. B. bedeutet C=Kohlenstoff, Cl=Chlor, Cr=Chrom, Cu=Kupfer, Co=Kobalt. Bei den Metalloïden setzt man keinen Buchstaben hinzu, auch dann nicht, wenn ihre Namen mit demselben Buchstaben anfangen, wie die einiger Metalle. Chlor und Kiesel machen indefs eine Ausnahme davon, weil deren Namen mit denselben Buchstaben anfangen, wie Kohle und Schwefel.

Die Anzahl der Atome wird durch Ziffern bezeichnet. Eine Ziffer zur Linken multiplicirt alle Atome, welche derselben, bis zum nächsten + Zeichen oder bis zu Ende der Formel, zur Rechten steht. Eine kleine Zahl zur Rechten oben gestellt, wie ein algebraischer Exponent, multiplicirt nur die Atomgewichte zur Linken, wenn welche dahingestellt sind. Z. B. S^2O^5 bedeutet ein Atom Unterschwefelsäure, aber $2S^2O^5$ bedeutet zwei Atome von derselben Säure.

In allen solchen Fällen, wo 2 Atome des Radikals sich mit 1, 3, oder 5 Atomen Sauerstoff verbinden, wie z. B. der Schwefel, wird die Deutlichkeit der Formel sehr vermehrt, wenn man ein besonderes Zeichen für Doppelatome hat. Das natürlichste Zeichen wäre gewifs, die Anfangsbuchstaben zu verdoppeln, aber auf eine solche Weise, dafs sie zusammenhängend bleiben und nicht zwei, sondern ein Zeichen ausmachen. Um diese Formeln im Schreiben zu bezeichnen, habe ich es jedoch weit leichter zu bewerkstelligen und eben so deutlich gefunden, durch den Anfangsbuchstaben, wenn er zwei Atome bezeichnen soll, im untern Drittel desselben einen geraden Strich zu ziehen, so dafs z. B. P ein einfaches und P ein doppeltes Atom Phosphor bedeutet, As ein einfaches und As ein doppeltes Atom Arsenik.

Digitized by Google

Wenn man zusammengesetzte Atome der ersten Ordnung ausdrücken will, kann es auf folgende Art geschehen: $CuO+SO^3$ bedeutet schwefelsaures Kupferoxyd, und FeO^3+3SO^3 bedeutet schwefelsaures Eisenoxyd. Wenn man aber die Zusammensetzung eines Doppelsalzes, d. h. eines zusammengesetzten Atomes zweiter Ordnung, ausdrücken will, wird die Formel auf diese Weise lang und undeutlich, und da diese Atome zweiter Ordnung gewöhnlich nichts anderes sind, als Sauerstoffsalze oder Schwefelsalze, so kann man mit Leichtigkeit, oberhalb der Radikale, die Anzahl der Sauerstoffatome mit Punkten, und die der Schwefelatome mit Kommaten bezeichnen, wenn man glaubt, dafs dieſs letztere bei einigen Fällen Bequemlichkeit hat. Man bezeichne z. B. schwefelsaures Kupferoxyd mit $\dot{C}u\ddot{S}$, schwefelsaures Eisenoxyd mit $\ddot{F}\ddot{S}^3$, Alaun mit $\dot{K}\ddot{S}^3+\ddot{A}l\ddot{S}^3+24\dot{H}$. Indeſs pflege ich gewöhnlich das Wasseratom mit Aq zu bezeichnen. Auf dieselbe Art kann z. B. $\dot{K}$ Schwefelkalium bedeuten, und z. B. $\dot{K}\,\dddot{M}o$ bedeuten molybdänschwefliges Schwefelkalium. Diese Schwefelverbindungen kommen indeſs bis jetzt so selten vor, dafs die Abkürzung ihrer Formeln zu keiner bedeutenden Erleichterung führen wird. Ich pflege gewöhnlich diese Formeln mit dem elektropositiven Bestandtheile anzufangen und mit dem elektronegativen zu schlieſsen.

Folgendes sind die Symbole, welche die einzelnen einfachen Körper bezeichnen:

O	Sauerstoff	B	Bor
H	Wasserstoff	Si	Kiesel
N	Stickstoff (*Nitrogenium*)	Se	Selen
S	Schwefel	As	Arsenik
P	Phosphor	Cr	Chrom
Cl	Chlor	Mo	Molybdän
J	Jod	W	Wolfram
F	Fluor	Sb	Antimon (*Stibium*)
C	Kohlenstoff	Te	Tellur

Digitized by Google

Ta	Tantal	Co	Kobalt
Ti	Titan	Ni	Nickel
Os	Osmium	Fe	Eisen
Au	Gold	Mn	Mangan
Ir	Iridium	Ce	Cerium
R	Rhodium	Al	Aluminium
Pt	Platin	Zr	Zirkonium
Pd	Palladium	Y	Yttrium
Hg	Quecksilber	Be	Beryllium
Ag	Silber	Mg	Magnesium
Cu	Kupfer	Ca	Calcium
U	Uran	Sr	Strontium
Bi	Wismuth	Ba	Baryum
Sn	Zinn	L	Lithium
Pb	Blei	Na	Natrium
Cd	Cadmium	K	Kalium.
Zn	Zink		

Diese Anfangsbuchstaben hat man gewählt aus der lateinischen Nomenclatur, weil sie den Naturforschern aller Länder angehört, von ihnen allen gebraucht werden kann, ohne daſs es nöthig ist, jene nach der jedesmaligen Sprache zu ändern. Daſs dieſs ein wesentlicher Vortheil ist, kann wohl nicht bestritten werden, auch haben die Meisten, die sich derselben bedient haben, dieſs eingesehen. Ein französischer Schriftsteller*) hat die National-Eitelkeit gehabt, sie mit den Anfangsbuchstaben in der französischen Sprache zu vertauschen. Wenn dieses von den englischen, deutschen, italienischen Schriftstellern nachgeahmt wird, so geht, ohne den geringsten Vortheil, viel von der Bestimmtheit und Faſslichkeit dieser Formeln verloren; man darf indeſs von den klaren Ansichten der Mehrzahl der wahren Naturforscher erwarten, daſs sie diesen Nutzen nicht einer so kindischen Eitelkeit aufopfern. „Die Wissenschaft," sagt Humphry Davy **) so vor-

*) *Beudant, Essai d'un cours élémentaire et général des sciences physiques. Minéralogie.*

**) In seiner Rede als Präsident der K. Gesellschaft zu London bei Ueberreichung der Copleyschen Medaille für Hrn. Arago, für die

Digitized by Google

trefflich, „gehört der Welt, sie ist nicht das besondere Eigenthum eines Landes oder eines Zeitalters“ *).

Entdeckung des magnetischen Zustandes des rotirenden Kupfers: „*Science, like that Nature to which it belongs, is neither limited by time nor space, it belongs to the world and is of no country and of no age.*“

*) Es sei mir hier erlaubt, einige Einwürfe zu beantworten, die man gegen den Gebrauch dieser Formeln zur Bezeichnung der atomistischen Zusammensetzung der Körper gemacht hat. Man hat gesagt, sie seien undeutlich, irreleitend und zwecklos. Undeutlich sind sie gewifs nur so lange, als man ihre Bedeutung noch nicht kennt; hernach kann nichts leichter sein, als sie zu verstehen. Irreleitend können sie dagegen niemals seyn, sie liefern einen einfachen Ausdruck, wie, nach der Vorstellung der Person, welche die Formel aufgesetzt hat, die Verbindung zusammengesetzt ist. Wenn diese Vorstellung unrichtig und irreleitend ist, so wird sie es sein, auf welche Weise man sie auch ausdrückt; die Formel hat daran keinen Antheil. Man hat auch gesagt, sie machen auf die Mathematiker einen unangenehmen Eindruck, da die in der Algebra unter dem Namen des Exponenten bekannte Zahl oben zur Rechten einen höheren Werth hat als hier, und dafs die Mathematik vor allem ihr Recht haben müsse; ein solcher Einwurf aber verdient keine Berücksichtigung. Der Buchstabe P in der griechischen Sprache wird als R in der russischen gelesen, und eben so leicht, als man sich bei Lesung eines Buches hinsichtlich der Sprache irren kann, eben so leicht kann man sich hinsichtlich der Wissenschaft irren. Was aber den Einwurf der Zwecklosigkeit betrifft, so will ich hier dem Leser durch das folgende Beispiel einen Begriff geben, wie viel diese Formeln ausdrücken und wie anschaulich der Ausdruck ist: $\dot{K}\,\dot{S} + \dot{A}l\dot{S}^3 + 24\dot{H}$ ist, wie wir vorhin gesehen haben, die Formel, welche die Zusammensetzung des Alauns ausdrückt. Sie zeigt, dafs in diesem ein Atom Kalium vereinigt ist mit 2 Atomen (einem Doppelatom) Aluminium, mit 4 Atomen Schwefel, mit 48 Atomen Wasserstoff und mit 40 Atomen Sauerstoff; dafs ein Atom Kali vereinigt ist mit einem Atome Thonerde, mit 4 Atomen Schwefelsäure und mit 24 Atomen Wasser, oder dafs ein Atom schwefelsaures Kali vereinigt ist mit einem Atome schwefelsaurer Thonerde und beide Salze neutral sind, d. h. in dem Sättigungsgrade, wo die Säure das Dreifache von dem Sauerstoff der Basis enthält; dafs der Sauerstoff der Thonerde das Dreifache von dem des Kali's ist; dafs der Sauerstoff der Schwefelsäure das Zwölffache von dem des Kali's, und das Vierfache von dem der Thonerde ist; dafs der Sauerstoff des Wassers das Vierundzwanzigfache von dem im Kali, das Achtfache von dem in der Thonerde, und das Doppelte von dem in der Schwefelsäure ist. Zwar kann man sagen, dafs mehrere dieser Angaben unmittelbare Folgerungen von einander sind; das sind sie gewifs für die, welche sie kennen, aber für diese

Digitized by Google

VII. Ueber das Gewicht der Atome der einfachen Körper.

Die Versuche, durch welche die Gewichte der Atome der einfachen Körper bestimmt sind, und welche ich hier anführen werde, sind zum grofsen Theil absichtlich von mir angestellt, um diese relativen Gewichte auszumitteln. Dafs ich in Fällen, wo Andere dieselben Versuche, wie ich, aber mit verschiedenem Resultate, angestellt haben, den meinigen den Vorzug gebe, wird mir hoffentlich keiner verdenken. Ich weifs sehr gut, welche Sorgfalt ich selbst anwandte, um ein genaues Resultat zu erlangen, aber bei aller Achtung für die Bemühungen Anderer, kann ich doch nicht im gleichen Grade Kenntnifs von diesen haben. Wo die Resultate aus den Versuchen Anderer abgeleitet worden sind, ist es angegeben.

1) Sauerstoff. Das Atom desselben wird, wie ich schon angeführt habe, zu 100 angenommen. Da das specifische Gewicht desselben, nach den von Dulong und mir gemeinschaftlich angestellten Versuchen, 1,1026 ist, und das des Wasserstoffs 0,0688; so ist, wenn man das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit betrachtet, das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16,026.

2) Wasserstoff. Aus dem Vorhergehenden folgt, dafs das Atom des Wasserstoffs 6,244 wiegt. Ich mufs jedoch hinzusetzen, dafs diese Bestimmung nicht blofs auf dem

---

schliefst das Wort Alaun dasselbe ein, wie die ganze Formel, deren man sich gerade zu dem Zwecke bedient, einem Andern mit Leichtigkeit einen Ueberblick von dem, was er bemerken soll, zu verschaffen. — Ueberdiefs stöfst man bei chemischen Untersuchungen auf Verbindungen, denen entweder kein Name zu geben ist, oder die für den Augenblick nur durch eine lange Umschreibung benannt werden können, und die durch die Zusammensetzungsformel mit der vollkommensten Genauigkeit ausgedrückt werden. Ich will beispielsweise nur die vielen höheren Schwefelungsstufen der Schwefelalkalimetalle anführen, für welche eine passende Nomenclatur bis jetzt noch fehlt, die man aber, bis passende Namen gefunden werden, durch die Formeln: KS, KS^2, KS^3 etc., mit grofser Leichtigkeit bezeichnet.

Digitized by Google

dem Vergleich des specifischen Gewichts der beiden Gase beruht, sondern auch auf einem mit derselben vollkommen übereinstimmenden und hinreichend oft mit dem nämlichen Resultat wiederholten Versuche, Wasser auf die Art zu bilden, dafs man ein genau bestimmtes Gewicht von reinem Kupferoxyd in einem Strome von reinem und getrocknetem Wasserstoffgas erhitzte, und den Gewichtsverlust des Kupferoxydes, welcher aus fortgegangenem Sauerstoff bestand, mit dem Gewichte des neugebildeten Wassers verglich, das man in einem mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllten und genau gewogenen Gefäfse auffing.

3) Stickstoff. Nach einer von Dulong und mir gemeinschaftlich angestellten Wägung wurde das specifische Gewicht des Stickstoffgases zu 0,976 gefunden. Vergleicht man dann, durch eine einfache *Regula de tri* das specifische Gewicht des Sauerstoffes mit dem des Stickstoffes, so wird das Gewicht eines Atomes Stickstoff =88,518. Berechnet man es nach der Analyse des salpetersauren Bleioxydes, welches, nach Verjagung der Säure durch Glühen, 0,6731 Bleioxyd zurückläfst, worin 0,048268 Sauerstoff enthalten sind, so bleiben, da die 0,3269 Salpetersäure das 5fache jener Sauerstoffmenge, nämlich 0,24134 enthalten, für das Gewicht des Stickstoffs 0,08556 übrig, zu welchem sich das Gewicht des Sauerstoffs verhält, wie 2 Atome Stickstoff zu 5 Atomen Sauerstoff. Daraus erhält man die Zahl 88,61. Wenn der Wasserstoff zur Einheit angenommen wird, ist das Gewicht des Stickstoffs 14,18.

4) Schwefel. Ich habe schon gesagt, wie wir mit Sicherheit wissen, dafs die Schwefelsäure aus S+3O besteht. Um das relative Gewicht desselben in der Schwefelsäure zu bestimmen, wurden 100 Th. Blei in einem gewogenen Platintiegel in reiner Salpetersäure aufgelöst, mit Schwefelsäure versetzt, abgeraucht und geglüht. Die Resultate von vier solcher Versuche waren einander bis auf die vierte Ziffer völlig gleich, sie variirten erst in der fünften Ziffer. Nach einer Mittelzahl aus diesen Re-

Digitized by Google

sultaten betrug das schwefelsaure Bleioxyd 146,44 Th. Das Blei darin nimmt 7,725 Th. Sauerstoff auf; die Schwefelsäure enthält das 3fache dieser Quantität, d. h. 23,175; der Rückstand, 15,54, ist also Schwefel. Wird das Gewicht des Schwefels aus dem Verhältnisse desselben zu $\frac{1}{4}$ des Sauerstoffgewichts berechnet, so wiegt das Atom des Schwefels 201,165. Ist das Wasserstoffatom die Einheit, so wiegt das des Schwefels 32,216 *). Aus dem specifischen Gewichte des Schwefelwasserstoffgases und schwefelichtsauren Gases kann man das Gewicht des Schwefelatoms nicht mit Sicherheit ableiten, weil diese beide so hoch ausfallen, dafs sie das übersteigen, was in dem vorhergehenden Versuche gegründeterweise ein Beobachtungsfehler sein kann. Gay-Lussac und Thénard fanden das specifische Gewicht des Schwefelwasserstoffgases zu 1,2132, welches das Atomgewicht des Schwefels zu 203,9 giebt, und ich fand das specifische Gewicht des schwefelichtsauren Gases, als Mittel aus 9 Wägungen, die nur unbedeutend in der 4ten Ziffer variirten, zu 2,247, wonach das Atom des Schwefels 207,58 wiegen müfste. Die Ursache dieser Abweichung habe ich nicht entdecken können; zwar vermuthe ich, dafs das Atomgewicht des Schwefels ein wenig höher ist, als es hier angegeben worden, allein so grofs kann der Unterschied doch nicht sein.

5) Phosphor. Die Gründe, welche uns bestimmen, 2 Atome Phosphor und 5 Atome Sauerstoff in der Phosphorsäure anzunehmen, habe ich schon angeführt.

*) Diejenigen, welche die Atomgewichte der Körper als gerade Multipla von dem Atomgewicht des Wasserstoffs betrachten, nehmen das letztere im Vergleich mit dem des Sauerstoffs zu 6,25 an, und das des Schwefels gerade zum 32fachen von dem des Wasserstoffs. Einer meiner Versuche zur Reduction des Bleioxydes mit Wasserstoffgas hatte das Resultat gegeben: 7,74 Th. Sauerstoff auf 100 Th. Blei. Diefs giebt gerade 200 für das Atomgewicht des Schwefels. Wenn es gegründet ist, dafs die Atomgewichte der Körper Multipla sind von denen des Wasserstoffs, so mufs das aus diesem Verhältnifs berechnete Atomgewicht des Bleies, das zu 1292,96 ausfällt, sich genau durch 6,25 dividiren lassen. Das Atomgewicht des Bleies ergiebt sich aber zum 206,4fachen des Wasserstoffs.

Digitized by Google

Das relative Gewicht wurde auf die Art bestimmt, dafs man genau gewogene Mengen vom Phosphor durch Digestion mit neutralen Auflösungen von Goldchlorid, oder von schwefelsaurem Silber, zu Phosphorsäure oxydirte. Aus der Menge dieser reducirten Metalle wurde alsdann die Sauerstoffmenge berechnet, welche der Phosphor aus der Auflösung aufgenommen hatte; sie betrug in 3 Versuchen 126,93, 127,9 und 127,45 auf 100 Th. Phosphor. Die letzte, durch Reduction von Silber erhaltene, halte ich für die genaueste. Wenn dann das Gewicht des Phosphors als 2 Atome und das des Sauerstoffs als 5 Atome betrachtet wird, so wird das Atomgewicht des Phosphors $=196,15$, und ist 31,41 Mal so schwer, als das des Wasserstoffs.

6) Chlor. Das Atomgewicht des Chlors ist aus folgender Reihe von Versuchen berechnet worden: 1) 100 Th. wasserfreies chlorsaures Kali geben bei trockener Destillation 39,15 Th. Sauerstoff, und lassen 60,85 Th. Chlorkalium zurück (Resultat von vier übereinstimmenden Versuchen). 2) 100 Th. Chlorkalium bringen 192,4 Th. Chlorsilber hervor, und 3) 100 Th. Silber bilden 132,75 Th. Chlorsilber. Wenn die Chlorsäure aus $2Cl+5O$ besteht, so folgt aus diesen Datis, dafs 1 Atom Chlor 221,325 wiegt. Berechnet aus dem von Gay-Lussac genommenen specifischen Gewicht des Chlorgases, $=2,4252$, wiegt das Chloratom 220. Das Gewicht desselben, wenn das des Wasserstoffatoms zur Einheit angenommen wird, ist 35,43.

7) Jod. Das Gewicht des Jods ist durch Gay-Lussac bestimmt. Derselbe fand, dafs 100 Th. Jod sich mit 26,225 Th. Zink genau zu neutralem Jodzink vereinigen. Dieses besteht nun aus 1 Atom Zink, dessen Gewicht 403,225 ist, und aus 2 Atomen Jod, dessen Gewicht also auf 783,35 zu stehen kommt, oder auf das 125,44fache des vom Wasserstoffatom.

8) Fluor. Wir haben im Lehrbuche das Fluor als einen Salzbilder betrachtet, als solchen werden wir auch sein Atomgewicht bestimmen. 100 Th. reines Fluorcalcium gaben in 3 Versuchen 174,9, 175,0 und 175,1 schwefelsaure Kalkerde. Die Mittelzahl daraus ist 175. Wird

Digitized by Google

danach der Gehalt an Calcium berechnet, so ist das Uebrige Fluor; ob es aber ein oder zwei Atome Fluor sind, ist nicht bekannt, so lange wir nicht wissen, ob die Fluorwasserstoffsäure aus 1 Atom Fluor mit einem oder zwei Atomen Wasserstoff besteht. Man hat Grund, das Fluor in diesem Falle als analog mit Chlor und Jod zu halten; aber für sicher kann man es nicht halten. Gips ist $\dot{C}a\ddot{S}$; berechnet man danach den zuvor angeführten Versuch, so findet man, dafs 256,03, das Gewicht von einem Atom Calcium, vereinigt gewesen sind mit 233,795 Fluor. Dieſs ist nun das Gewicht von einem oder zwei Atomen. Nehmen wir es für zwei an, so wiegt ein Atom Fluor 116,9, also 18,735 Mal so viel, als das des Wasserstoffs.

9) Kohlenstoff. Ein Volumen Sauerstoffgas wird zu Kohlensäuregas verwandelt, ohne dafs sich sein Volumen ändert. Wenn man das specifische Gewicht der beiden Gase vergleicht, so erhält man folglich die Menge des Kohlenstoffs in der Kohlensäure. Dulong fand das specifische Gewicht des Kohlensäuregases zu 1,524. Wenn die Kohlensäure $C+2O$ ist, so folgt daraus, dafs das Atom des Kohlenstoffs 76,436 wiegt, oder 12,24 Mal so viel, als das des Wasserstoffs. Ich habe vorher aus der Analyse des kohlensauren Bleioxydes, verglichen mit Biot's und Arago's Angabe vom specifischen Gewicht des Kohlensäuregases, nämlich 1,51961, das Atom des Kohlenstoffs zu 75,33 berechnet; aber bei der Analyse von Pflanzensäuren, wo dieser Fehler sich mit der Anzahl der Kohlenstoffatome multiplicirt, sieht man am besten, dafs diese Zahl zu klein ist. Die, welche alle Atomgewichte zu Multipeln von dem des Wasserstoffs machen, setzen es noch mehr herunter, nämlich gerade zu 75.

10) Bor. Das Gewicht des Atoms vom Bor ist auf folgende Art bestimmt: Es wurde Borax (borsaures Natron) analysirt. Von den 3 Bestandtheilen desselben, Borsäure, Natron und Wasser, konnte das Wasser mit der gröfsten Genauigkeit bestimmt werden; es gab von diesem in 3 Versuchen ohne Abweichung 47,1 Procent vom

Digitized by Google

Gewicht des Salzes. Das Wasser hält 10 Mal so viel Sauerstoff, als die Base. Der Versuch gab 16,31 Procent Natron. Corrigirt nach dem Wassergehalt werden es 16,3753, wonach für die Borsäure 36,5248 übrig bleiben. Nach Humphry Davy's Versuchen, mit denen die meinigen übereinstimmen, enthält die Borsäure 68 Procent Sauerstoff. Dieses macht das 6fache des vom Natron, wird aber, corrigirt nach dem Sauerstoff des gefundenen Natrongehalts, 68,81 Procent. Es fragt sich nun noch, ob die Säure 6 Atome Sauerstoff enthält? Wir haben gesehen, dafs in allen anderen Säuren, wo man eine Richtschnur zur Beurtheilung hat, höchstens 3 At. Sauerstoff auf 1 Atom des Radikals gehen. Sollte wohl die Borsäure, ohne irgend ein Zwischenglied, sogleich eine gröfsere Anzahl von Sauerstoffatomen aufnehmen, als irgend ein anderer Körper? In den Verbindungen, die der Fluorbor mit Fluorkalium und anderen Fluorüren giebt, enthält der Fluorbor drei Mal so viel Fluor, als das Fluorkalium. Dieſs spricht für 3 Atome. Aber unter den borsauren Salzen kann man nur bloſs ein basisches Kalisalz hervorbringen, worin der Sauerstoff der Säure das 3fache von dem der Basis ist. In der natürlichen borsauren Talkerde ist der Sauerstoff in der Säure das 4fache von der in der Base, und in den Salzen mit Ueberschufs an Säure das 12fache. In den Salzen, welche vorzugsweise gebildet werden, und welche ganz das Ansehen haben, als seien sie die neutralen Verbindungen der Säure, wie im Borax, enthält die Säure 6 Mal so viel Sauerstoff, als die Base. Bis Weiteres, d. h. bis etwas Richtigeres bewiesen werden kann, nehme ich an, dafs die Borsäure 3 Atome Sauerstoff enthält, dafs aber ein Atom Borsäure, gleich wie bei der oxydirten Chlorsäure, aus 2 Atomen Bor und 6 Atomen Sauerstoff besteht. Enthält die Borsäure 3 Atome Sauerstoff, so wiegt 1 Atom Bor 135,98 und ist 21,7 Mal so schwer, als das des Wasserstoffs.

11) Kiesel. Durch directe Versuche, den Kiesel in Säure zu verwandeln, habe ich gefunden, dafs diese Säure 51,28 bis 51,92 Procent Sauerstoff enthält. Durch

Digitized by Google

Berechnung aus der Analyse des Kieselfluorbaryums fällt der Sauerstoffgehalt in der Kieselsäure zu 51,975 Procent aus. Die Frage ist nun, zu bestimmen, wie viel Sauerstoffatome diese ausmachen. Die Kieselsäure verbindet sich mit den Basen in solchen Verhältnissen, dafs sie 1, 2, 3 oder 6 Mal so viel Sauerstoff enthält, als die Base. Das gewöhnlichste Verhältnifs ist drei, und die auf unserer Erde am häufigsten vorkommende von allen Verbindungen, ein Doppelsalz von kieselsaurem Kali und kieselsaurer Thonerde, der Feldspath, ist so zusammengesetzt, dafs, wenn der Kiesel gegen Schwefel ausgetauscht wird, Alaun entsteht. Dieſs giebt allen Grund anzunehmen, dafs die Kieselsäure, wie die Schwefelsäure, 3 Atome Sauerstoff enthält. Der Fluorkiesel verbindet sich wohl mit anderen Fluorüren in einem solchen Verhältnifs, dafs der erstere nur 2 Mal so viel Fluor enthält, als die letzteren; aber daraus kann man nicht schliefsen, dafs die Kieselsäure nur 2 Atome Sauerstoff enthält. Denn eine so zusammengesetzte Säure kann sich nicht mit einer Basis, die 3 Atome Sauerstoff enthält, in einem solchen Verhältnisse verbinden, dafs der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 zu 3 ist, weil das einfachste Verhältnifs von Atomen, was hiezu erfordert würde, 2 Atome Basis und 9 Atome Säure wäre, ein Verhältnifs, wovon es ganz an Beispielen fehlt. Wollte man dagegen blofs 1 Atom Sauerstoff in der Kieselsäure annehmen, so könnte man nicht die höheren Sauerstoffmultipla mit 6 und 3 in diesen Salzen erwarten. Es ist folglich am wahrscheinlichsten, dafs die Kieselsäure, wie die Schwefelsäure, aus $Si+3O$ besteht, und dafs das Atom des Kiesels wiegt 277,8, oder 44,49 Mal so viel, als das des Wasserstoffs.

12) Selen. 100 Th. Selen, die völlig mit Chlor gesättigt werden, gewinnen dabei 179 Th. im Gewicht an absorbirtem Chlor. Die so erhaltene Masse wird durch Wasser genau in Selensäure und Chlorwasserstoffsäure zerlegt. 100 Th. Selensäure enthalten folglich 40,436 Procent Sauerstoff. Diese Säure giebt neutrale Salze, in denen die Säure 2 Mal so viel Sauerstoff enthält, als die

Digitized by Google

Basis, und saure Salze, in denen sie 4 Mal so viel Sauerstoff enthält, als die Basis. Sie muſs folglich 2 Atome Sauerstoff enthalten, und die 179 Th. Chlor, welche von 100 Th. Selen aufgenommen werden, machen folglich 4 Atome Chlor aus gegen 1 Atom Selen. Daraus folgt, daſs das Atomgewicht des Selens ist 494,59, oder daſs es 79,6 Mal so schwer ist, als das des Wasserstoffs.

13) Arsenik. Das Atomgewicht des Arseniks ist durch folgenden Versuch bestimmt: 2,203 Grammen arsenichte Säure wurden durch Destillation mit Schwefel zersetzt in einem kleinen Apparate, aus dem nur schwefelichtsaures Gas und kein Schwefeldampf fortgehen konnte; es verlor 1,969 Grm. an fortgegangener schwefelichter Säure. Dieses giebt auf 100 Th. arsenichter Säure 24,18 Th. Sauerstoff; wenn aber dieſs 3 Atome Sauerstoff sind und die 75,82 Procent Arsenik 2 Atome, so wiegt ein Atom Arsenik 470,385, oder 75,345 so viel als 1 Atom Wasserstoff.

14) Chrom. Das Atomgewicht des Chroms ist nach folgendem Versuch berechnet. 100 Th. wasserfreies salpetersaures Bleioxyd wurden mit neutralem chromsauren Kali gefällt und gaben 98,772 Th. chromsaures Bleioxyd. Darin sind enthalten 67,31 pC. Bleioxyd und folglich 31,462 Th. Chromsäure. In dem Oxyde werden 4,8268 Th. Sauerstoff gefunden, die in der Chromsäure mit 3 multiplicirt sind, $=14{,}4804$; werden diese vom Gewichte der Säure abgezogen, so bleibt für das des Chroms 16,9816. Wenn aber dieſs 3 Atome Sauerstoff gegen 1 Atom Chrom sind, so wiegt das Atom des Chroms 351,86, oder 56,25 Mal so viel, als das Wasserstoffatom.

15) Molybdän. Die Reihe der Verbindungen des Molybdäns mit Schwefel giebt die Multipla 2, 3 und 4, und die mit Sauerstoff die von 1, 2 und 3, wobei die Multipla 2 und 3 einander correspondiren. Sowohl die Molybdänsäure, als der Molybdänschwefel (das Salze bildende Schwefelmolybdän) sättigen eine Quantität Basis, deren Sauerstoff oder Schwefel $\frac{1}{3}$ ist von dem in der Säure oder dem Molybdänschwefel. Dieſs giebt also vollen Grund anzunehmen, daſs darin 3 Atome gegen 1 Atom

Digitized by Google

Molybdän enthalten sind. 100 Th. wasserfreies salpetersaures Bleioxyd, gefällt mit neutralem molybdänsauren Ammoniak (d. h. mit solchem, das aus einer an Ammoniak reichen Flüssigkeit angeschossen war) gaben 110,68 Th. molybdänsaures Bleioxyd. Dieses enthält nun 67,31 Th. Bleioxyd, dessen Sauerstoff 4,8268 zu 3 Malen in der Molybdänsäure gefunden wird. Die 43,37 Th. Molybdänsäure, welche das Bleioxyd mit sich gefällt hat, bestehen folglich aus 14,48 Th. Sauerstoff und 28,89 Molybdän. Wenn aber diese Quantität 3 Atome Sauerstoff sind gegen 1 At. Molybdän, so wiegt das letztere 598,56, oder 95,77 Mal so viel, als das des Wasserstoffs.

16) Wolfram. Die Verbindungen dieses Metalles mit Schwefel und Sauerstoff geben die Multipla von 2 und 3, und die Sättigungscapacität der Wolframsäure und des Wolframschwefels ist ein Drittel von dem Gehalt dieser Verbindungen an Sauerstoff oder Schwefel. Man kann folglich mit Recht annehmen, daſs die Säure 3 At. Sauerstoff enthält. Das Atomgewicht ist durch folgenden Versuch bestimmt: 899 Th. Wolframsäure, in einem gewogenen Apparate mit Wasserstoffgas reducirt, hinterlieſsen 716 Th. Metall. Von diesen wurden 676 Th. wieder zu Säure verbrannt, und diese wog 846 Th. Die Mittelzahl aus diesen beiden Versuchen giebt auf 100 Th. Wolfram: 25,355 Th. Sauerstoff. Wenn dieſs 3 Atome sind, so wiegt 1 Atom Wolfram 1183,2 oder 189,5 Mal so viel, als das Wasserstoffatom.

17) Antimon. Die Multipla in der Reihe der Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen dieses Metalles verhalten sich wie 3,4,5. Die letztere von diesen besitzt den Charakter einer Säure, und wie wir mit gutem Grund annehmen, daſs 5 At. Sauerstoff in einer Säure 2 At. des Radikals voraussetzen, eben so müssen wir es auch hier thun, so daſs die Reihe wird: $2Sb+3O$, $Sb+2O$ und $2Sb+5O$. Wenn 100 Th. reines metallisches Antimon mit rauchender reiner Salpetersäure oxydirt werden, und man das Product, nach Abdestillation der Säure, gelinde glüht, bis es nach dem Erkalten weiſs wird, so wiegt es

Digitized by Google

124,8, und stellt alsdann die Verbindung Sb+2O dar. Dieses giebt das Atomgewicht des Antimons zu 806,45, oder 129,14 Mal schwerer, als das des Wasserstoffs.

18) Tellur. Von diesem Metalle kennen wir nur ein Oxyd und eine Schwefelungsstufe. Das erstere entsteht, wenn 100 Th. Tellur mit Salpetersäure oxydirt werden, und das Oxyd zur Verjagung der Säure im Destillationsgefäfse abgedunstet wird. Es wiegt alsdann 124,8. Dieses Oxyd verhält sich zu Basen, wie eine Säure, und sättigt eine Quantität Basis, deren Sauerstoffgehalt die Hälfte von dem des Oxydes ist. Es ist daher glaublich, dafs sie 2 Atome Sauerstoff enthält, wie die antimonichte Säure. Das Atomgewicht desselben wird also auch durchaus das nämliche oder 806,45. Die äufseren Eigenschaften und das specifische Gewicht des Tellurs gleichen ebenfalls denen des Antimons, und diefs bestimmt mich, die Atomgewichte derselben als gleich zu betrachten, ungeachtet nach dem zuvor angeführten Versuche von Dulong und Petit es scheinen könnte, als wäre es nur 403,225, und folglich das Telluroxyd: Te+O; denn in diesem Falle stimmt das Tellur mit den anderen Metallen darin völlig überein, dafs das Product aus seiner specifischen Wärme und seinem Atomgewichte gleich wird mit dem des Schwefels. Die specifische Wärme desselben ist 0,0912, welche mit 403,225 multiplicirt =0,3675 ist.

19) Tantal. Dieses Metall hat zwei Oxydationsstufen, in denen die Multipla des Sauerstoffs =2:3 sind. Ueber die Anzahl der Tantalatome giebt es nichts als Muthmafsung, und da die Tantalsäure einerseits nur sehr wenig Sauerstoff enthält, andererseits als Säure nur wenig hervorstechende Eigenschaften besitzt, so werde ich annehmen, dafs sie ist: 2Ta+3O. Das Atomgewicht ist aus folgendem Versuch berechnet: 99,75 Th. reines Schwefeltantal wurden, mit Beachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln, die Schwefelsäure fortzuschaffen, zu Tantalsäure verbrannt und gaben 89,35. Der Unterschied zwischen beiden Gewichten verhält sich zum Sauerstoff in den 89,35 Tantalsäure, wie sich der Unterschied zwischen

Digitized by Google

einem Atome Schwefel und einem Atome Sauerstoff verhält zu einem Atome Sauerstoff; dieſs setzt in den 89,35 Th. Tantalsäure 10,287 Th. Sauerstoff voraus. Wenn dieſs 3 Atome sind, und die übrigen 79,063 zwei Atome Tantal, so wird das Gewicht des Tantal-Atoms: 1152,87, d. h. 184,63 Mal so schwer, als das des Wasserstoffs.

20) Titan. Das höhere Oxyd dieses Metalles, oder die Titansäure ist isomorph mit Zinnoxyd, und muſs folglich, so wie dieses, 2 Atome Sauerstoff enthalten. Sein Atomgewicht ist durch Heinrich Rose bestimmt. Er fand, daſs 101,7 Th. Schwefeltitan zu 75,7 Th. Titansäure verbrennen. Durch dieselbe Art Rechnung, wie beim Tantal, folgt daraus, daſs das Atomgewicht 389,1 wiegt, oder 62,25 Mal so viel, als das des Wasserstoffs.

21) Gold. Dieses Metall hat zwei Oxyde, worin die Sauerstoffmultipla sind $= 1:3$. Eins fehlt zwischen ihnen, von dem wir muthmaſsen, daſs es das purpurfarbene ist. Auszumachen, ob diese Oxyde aus $Au+O$ und $Au+3O$, oder aus $2Au+O$ und $2Au+3O$ bestehen, ist nicht anders möglich, als durch die Beobachtung von Dulong und Petit über die specifische Wärme des Goldes; diese stimmt mit 2 Atomen Gold in diesen Oxyden überein. Das Atomgewicht des Goldes ist bestimmt durch die Quecksilbermenge, welche nöthig ist, das Gold aus seinem Chlorid zu fällen, während das Quecksilber sich in's Chlorid verwandelt. 142,9 Th. Quecksilber schlagen 93,55 Gold nieder. Wenn aber das Quecksilber nur 2 Atome Chlor und das Gold 3 Atome Chlor aufnimmt, so entspricht das Quecksilber 3 At., und das Gold 2 Atomen. Folglich da das Atom des Quecksilbers 1265,8 wiegt, so wiegt das des Goldes 1243, d. i. 199,079 Mal mehr, als das des Wasserstoffs.

22 und 23) Osmium und Iridium sind die einzigen Körper, deren Verbindungsverhältnisse unbekannt sind.

24) Platin. Dieses Metall hat zwei Oxydationsstufen, in welchen die Sauerstoffmultipla sind wie 1 und 2. Der Versuch, welchen ich in dem Vorhergehenden von Dulong

Digitized by Google

und Petit angeführt habe, scheint zu beweisen, dafs sie 1 Atom Platin auf 1 oder 2 Atome Sauerstoff enthalten, obgleich das Platinoxydul sonst dem Kupferoxydul ziemlich gleicht, welches aus 2Cu+O besteht. Das Atomgewicht des Platins ist bestimmt durch die Zersetzung des Chlorürs im Glühen. 100 Th. Platinchlorür hinterlassen 73,3 metallisches Platin, und wenn das fortgehende 2 Atome Chlor sind, wiegt 1 At. Platin 1215,23, und ist 194,62 Mal so schwer, als ein Atom Wasserstoff.

25) Rhodium. Dieses Metall hat drei Oxyde, worin die Sauerstoffmultipla sind: 1, 2 und 3; ob aber diese mit einem oder zwei Atomen Rhodium vereinigt sind, hat bisher noch nicht mit einiger Bestimmtheit berechnet werden können. Das mittlere dieser Oxyde vereinigt sich mit *Basen* und enthält in der Verbindung, welche mit *Kali* erhalten wird, nachdem der Ueberschufs von Alkali ist ausgewaschen worden, 4 Mal so viel Sauerstoff, als die Basis. Aber daraus kann nicht mehr gefolgert werden, als dafs diese Oxydationsstufe nicht 3 Atome Sauerstoff enthält; denn die neutrale Verbindung, aus welcher die Sauerstoffatome sollten berechnet werden, wird vom Wasser zerstört. Da das Rhodium in vielen seiner Verhältnisse dem Platin gleicht, aber nur das halbe specifische Gewicht desselben besitzt, so ist es nicht wahrscheinlich, dafs sein Atom schwerer ist, als das des Platins; dieses wird es aber, wenn man in der angeführten Oxydreihe blofs 1 Atom Rhodium vereinigt mit 1, 2 und 3 Atomen Sauerstoff annimmt. Ich nehme deshalb das Rhodiumoxydul zu 2R+O an. Das demselben entsprechende Chlorür, durchs Glühen zersetzt, hinterläfst von 100 Th. 77,23 Th. metallisches Rhodium. Wenn aber die fortgegangenen 22,77 eben so, wie das zurückgebliebene Metall, 1 Atom ausmacht, so wiegt 1 Atom Rhodium 750,65, oder ist 120,2 Mal so schwer, als das Wasserstoffatom.

26) Palladium. Man kennt von diesem Metall nur ein Oxyd und eine Schwefelungsstufe, und beide halten eine gleiche Anzahl von Atomen. Es bleibt also blofs die Vermuthung übrig, dafs sie aus einem Atome von jedem

Digitized by Google

Elemente zusammengesetzt sind. 100 Th. Palladium nehmen zur völligen Sättigung 28,15 Schwefel auf, und wenn dieſs 1 Atom ist, so wiegt 1 Atom Palladium 714,60, und ist 114,45 Mal so schwer, als das Atom des Wasserstoffs.

27) Silber. 100 Th. Silber geben, nach dem, was ich schon bei dem Chlor angeführt habe, 132,75 Th. Chlorsilber. Ich habe allen Grund, dieses als $AgCl^2$ zu betrachten und das Silberoxyd als zusammengesetzt aus 1 Atome Radikal und 1 Atome Sauerstoff, in Uebereinstimmung mit den stärkeren Basen unter den Metalloxyden. Die groſse Leichtigkeit, womit das Superoxyd dieses Metalles seinen Sauerstoff abgiebt, scheint zu zeigen, daſs man annehmen muſs, das Superoxyd enthalte mehr Sauerstoff, als: Ag+O. In diesem Falle wiegt das Atom des Silbers 1351,605, oder ist 216,46 Mal so schwer, als das Atom des Wasserstoffs.

Ich habe zuvor angeführt, daſs das Atomgewicht, welches aus der specifischen Wärme des Silbers in Dulong's und Petit's Versuchen hergeleitet wird, nur gerade zu der Hälfte von diesem ausfällt; denn sie fanden die specifische Wärme des Silbers $=0,0557$, welche mit $\frac{1351,605}{2}$ multiplicirt $=0,3764$ ist. Man könnte auch sagen, daſs für eine Zusammensetzung des Silberoxydes, wie sie aus diesem Atomgewicht folgt, die Analogien mit dem Quecksilber- und Kupferoxydul angeführt werden könnten. Vergleicht man aber weiter das Silber mit dem Blei, sowohl hinsichtlich ihres specifischen Gewichts, als hinsichtlich ihrer Verbindungen mit Chlor (Hornblei und Hornsilber), so findet man es gewiſs auffallend, wenn das Atomgewicht des Silbers bloſs die Hälfte von dem des Bleies, und im Hornsilber vom Radikal die doppelte Anzahl Atome gegen die im Hornblei sein soll. Indeſs muſs die Sache bis auf Weiteres als unentschieden betrachtet werden. In den Tabellen wird der ganze Unterschied der, daſs in dem einen Falle das Silberatom mit einem einfachen, und in dem andern mit einem doppelten oder durchstrichenen Buchstaben, entweder mit Ag oder mit $\dot{A}g$ bezeichnet wird.

Digitized by Google

28) Quecksilber. Nach den Versuchen von Sefström nehmen 100 Th. Quecksilber, um Oxyd zu werden, 7,89, 7,9 bis 7,97 Th. Sauerstoff auf, und um Oxydul zu werden, die Hälfte dieser Quantität. Sefström betrachtet 7,9 als die nächste Approximation zum richtigen Verhältnisse. Da das Oxyd eine stärkere Basis ist, als das Oxydul, welches oft durch Einwirkung sehr geringer Kräfte metallisches Quecksilber absetzt und sich in Oxyd verwandelt, so hat man Grund, dieselben als aus $2Hg+O$ und $Hg+O$ zusammengesetzt zu betrachten. Das Atom des Quecksilbers wiegt dann 1265,8, oder 202,72 Mal so viel, als das des Wasserstoffs.

29) Kupfer. Das Atom dieses Metalles gehört zu denen, die am leichtesten und mit grofser Genauigkeit bestimmt werden können, weil man dazu nur eine gewogene Quantität von reinem Kupferoxyd in einem kleinen gewogenen Glasapparat durch Wasserstoffgas zu reduciren braucht. *a)* 7,68075 Grm. Kupferoxyd, zur Befreiung von Feuchtigkeit vor dem Wägen in dem Gefäfse unter Hindurchleitung von trockner Luft geglüht, verloren bei der Reduction mit Wasserstoffgas 1,55 Grm. an fortgegangenem Sauerstoff. *b)* 9,6115 Grm. Kupferoxyd verloren bei gleicher Behandlung 1,939 Sauerstoff. 100 Th. Kupfer geben nach dem ersten 125,272, und nach dem letzten 125,2824 Th. Kupferoxyd. Diese Versuche variiren also erst in der fünften Ziffer des Gewichts vom Kupferoxyd, und auch da nur um Eins. Der erste Versuch ist der Berechnung zum Grunde gelegt, wobei wir sowohl aus der Isomorphie des Kupferoxyds mit dem Eisenoxydul, als auch aus der specifischen Wärme desselben mit ziemlicher Sicherheit schliefsen können, dafs es aus $Cu+O$ besteht. Dann wiegt 1 Atom Kupfer 395,695, und ist 63,325 Mal so schwer, als das des Wasserstoffs.

30) Uran. Nach den Versuchen von Arfvedson und mir, hat dieses Metall zwei Oxyde, in denen die Sauerstoffmultipla sind 2 und 3. Man hat allen Grund, diese Oxyde als $U+O$ und $2U+3O$ zu betrachten, weil jedenfalls das Uran, ungeachtet es nicht zu den spe-

Digitized by Google

cifisch schweren Körpern gehört, doch das höchste Atomgewicht besitzt. Das Atomgewicht des Urans kann mit gleicher Genauigkeit und auf dieselbe Weise, wie das des Kupfers, bestimmt werden, wenn man Uranoxydul in einem Strome von Wasserstoffgas gelinde glüht. Auf diese Weise fand Arfvedson, womit auch spätere von mir angestellte Versuche vollkommen übereinstimmten, dafs 100 Th. Uran im Oxydul mit 3,557 Th. Sauerstoff vereinigt sind. Dem zu Folge wiegt das Uranatom 2711,36, oder 434,23 Mal so viel, als das des Wasserstoffs.

31) Wismuth hat zwei Oxyde, von welchen blofs das eine seiner Zusammensetzung nach bekannt ist. Das Schwefelwismuth enthält eine gleiche Anzahl Atome wie das Wismuthoxyd. Um über die Anzahl von Atomen in dem Wismuthoxyde zu einiger Gewifsheit zu kommen, haben wir keinen anderen Leitfaden, als Dulong's und Petit's Versuche über die specifische Wärme der Metalle; aus ihnen findet man, dafs, wenn Wismuthoxyd Bi+O ist, das Product der Multiplication der specifischen Wärme mit dem Atomgewicht $\frac{1}{3}$ zu niedrig ausfällt, dafs aber, wenn das erstere 2 Bi+3O ist, letzteres gleich wird mit den Producten bei den übrigen 9 Körpern, die ich schon angeführt habe. In diesem Falle ist das Wismuthoxyd zusammengesetzt aus derselben Anzahl von Atomen, wie das Antimonoxyd, mit welchem es bekanntlich in seinem Verhalten so viele Analogie hat. — Lagerhjelm fand, dafs 100 Th. metallisches Wismuth sich mit 11,275 Th. Sauerstoff verbinden, und wenn diefs 2 und 3 Atome sind, so wiegt das Atom Wismuth 1330,4 und ist 213,97 Mal schwerer, als das des Wasserstoffs.

32) Zinn. Das von Dulong und Petit bemerkte Verhältnifs zwischen der specifischen Wärme und dem Atomgewicht des Zinns, zeigt, dafs in den beiden Oxyden des Zinns, wie in denen des Platins, ein Atom Zinn vereinigt ist mit einem und mit zwei Atomen Sauerstoff. 100 Th. Zinn, mittelst reiner Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt, gaben 127,2 Th. dieses Oxydes. Daraus folgt, dafs das Atom des Zinns wiegt: 735,29, oder 117,76 Mal so viel, als das Wasserstoffatom.

Digitized by Google

33) Blei. Die Zusammensetzung des Bleioxydes kann auf dieselbe Weise und mit derselben Genauigkeit bestimmt werden, wie die des Kupferoxyds. Nach einer Mittelzahl aus 4 Versuchen, von welchen einige nur in der 6ten Ziffer des Gewichts vom Bleioxyde variirten, vereinigen sich 100 Th. Blei mit 7,725 Th. Sauerstoff, woraus folgt, dafs das Atom des Bleies 1294,5 wiegt, und dafs es 207,12 Mal schwerer ist, als das des Wasserstoffs.

34) Cadmium. Nach Stromeyer's Versuchen nehmen 100 Th. Cadmium in der einen bekannten Oxydationsstufe dieses Metalles 14,352 Th. Sauerstoff auf. Dieses Oxyd ist wahrscheinlich Cd+O, und dann wiegt 1 Atom Cadmium 696,77, oder ist 111,6 Mal so schwer, als das vom Wasserstoff.

35) Zink. Nach den übereinstimmenden Versuchen von Gay-Lussac und mir, nehmen 100 Th. Zink, um Zinkoxyd zu werden, 24,8 Th. Sauerstoff auf. Das Atom des Zinks wiegt alsdann 403,225, und ist 64,57 Mal so schwer, als das des Wasserstoffs.

36) Nickel. Rothoff fand, dafs 188 Theile Nikkeloxyd, in neutrales Chlorür verwandelt, mit salpetersaurem Silber 718,2 Theile Chlorsilber gaben. Hieraus wird das Gewicht des Nickels berechnet, auf die Weise, dafs sich wie 718,2:188 verhält das Gewicht von $AgCl^2$ (1794,255) zu NiO. Dieſs giebt für das Atom des Nikkeloxydes 469,755, wovon 1 Atom Sauerstoff =100 abgezogen, für das Nickelatom übrig bleibt: 369,755, und dieses 59,21 Mal so viel wiegt, als das des Wasserstoffs.

37) Kobalt. Rothoff fand, dafs 269,2 Th. Kobaltoxyd, in neutrales Chlorür verwandelt und mit salpetersaurem Silber gefällt, 1029,9 Th. Chlorsilber erzeugten; durch eine mit der oben angeführten völlig gleichen Rechnung folgt dann, dafs das Atom des Kobaltes 369 wiegt, und dafs es 59,11 Mal so schwer ist, als das Atom des Wasserstoffs.

38) Eisen. Bei mehreren wiederholten Versuchen habe ich gefunden, dafs 100 Th. schwedisches Eisen, von

Digitized by Google

der Sorte, die zu Claviersaiten gezogen wird, 143,5 Th. Eisenoxyd geben, und dieses Eisen 0,005 seines Gewichtes Kohle enthält. Wird diese Kohle abgezogen, so bleibt als Resultat, dafs 100 Th. Eisen 144,25 Th. Eisenoxyd geben. Einige Chemiker nehmen die Zusammensetzung des Eisenoxydes nach dem unmittelbaren Resultate der Verwandlung des Eisens zu Oxyd an, ohne die Kohle abzurechnen. Dieſs ist offenbar unrichtig. In den von mir angestellten Versuchen wurde die Kohle durch Verbrennung in Kohlensäure verwandelt und der Kohlengehalt nach dem Gewichte des erhaltenen kohlensauren Kalkes bestimmt. Wenn nun die gefundenen Zahlen 100 und 44,25 nach dem, was schon vorher bestimmt worden, 2 und 3 Atome sind, so wiegt das Atom des Eisens 339,215, und ist 54,33 Mal so schwer, als das des Wasserstoffs.

39) Mangan. 100 Th. Mangan vereinigen sich mit 42,16 Sauerstoff, um Manganoxyd, d. i. $2Mn+3O$ zu werden. Daraus folgt, dafs das Atom des Mangans 355,787 wiegt, und 56,95 Mal so schwer ist, als das des Wasserstoffs.

40) Cerium. In den Oxyden dieses Metalles verhalten sich die Sauerstoffmultipla wie 2 und 3. Dieſs ist, nach dem, was wir bei anderen Metallen angenommen haben, eine Andeutung, sie als $Ce+O$ und $2Ce+3O$ zu betrachten. Nach den Versuchen von Hisinger nehmen 100 Th. Cerium im Oxydul 14,821 Th. Sauerstoff auf; woraus folgt, dafs das Atom des Ceriums 574,72 wiegt, oder 92,04 Mal so viel, als das des Wasserstoffs.

41) Zirconium. Der Sauerstoffgehalt der Zirconerde ist nach der Menge bestimmt, die von derselben 100 Th. Schwefelsäure sättigen. In sechs Versuchen wurden die folgenden Mengen: 75,74, 75,80, 75,84, 75,84, 75,92 und 75,96 Th. Zirconerde erhalten. Diese müssen nun 19,95 Th. Sauerstoff enthalten. Um zu bestimmen, wie viel Sauerstoffatome diese ausmachen, bedient man sich des Umstandes, dafs Fluorzirconium sich mit Fluorkalium in zwei Verhältnissen verbindet, worin die Fluormultipla zwischen beiden Salzen sind, wie 1:1 und 2:3.

Da

Digitized by Google

Da dieses auch mit Fluoraluminium und dem Eisenfluorid der Fall ist, wo die Oxyde 3 Atome Sauerstoff enthalten, so ist dieſs eine Andeutung, die Zirkonerde, wie diese Oxyde, als aus $2Zr+3O$ bestehend zu betrachten. Dann ist ihr Atomgewicht 420,21, oder 67,2 Mal so viel, als das des Wasserstoffs.

42) Yttrium. Man hat nach Analogie der Ytterde mit dem Ceroxydul allen Grund, sie mit jenem als gleich zusammengesetzt zu betrachten, nämlich aus $Y+O$. Die Zusammensetzung der Yttererde ist danach berechnet, daſs 100 Th. gelinde geglühter schwefelsaurer Ytterde, mit Chlorbaryum gefällt, 145,27 Th. schwefelsaure Baryterde geben. Daraus berechnet, fällt das Gewicht eines Atomes zu 402,57 aus, und ist 64,47 Mal so schwer, als das des Wasserstoffs.

43) Beryllium (das Glycium der englischen und französischen Chemiker). Das Beryllium hat nur eine bekannte Oxydationsstufe. Die Beryllerde vereinigt sich leicht mit solchen Oxyden, die drei Atome Sauerstoff enthalten, z. B. mit Schwefelsäure, Kieselsäure und Thonerde, und zwar in solchen Verhältnissen, daſs die Beryllerde $\frac{1}{2}$ und sogar $\frac{1}{4}$ so viel Sauerstoff enthält, wie diese; dieſs deutet an, daſs die Erde wahrscheinlich weder ein noch zwei Atome enthält, sondern wie die Thon- und Zirkonerde 3 Atome, und diese wahrscheinlich mit 2 Atomen des Radikals verbunden. Die Zusammensetzung des Smaragds und Euclases, welche Doppelsilicate von Thonerde und Beryllerde sind, stimmen nicht wohl mit einem anderen Atomverhältnisse in der Beryllerde, als mit diesem. Das Atomgewicht ist nach folgendem Versuch bestimmt: schwefelsaure Beryllerde (ganz neutral), die 100,1 Th. Beryllerde enthielt, gab 454,9 schwefelsaure Baryterde, als sie mit Chlorbaryum gefällt wurde. Daraus findet man, daſs die Erde 31,154 Procent Sauerstoff enthalten muſs. Wenn dann die Erde $2Be+3O$ ist, so wiegt das Beryllium 331,28, und sein Atom ist 53,04 Mal so schwer, als das des Wasserstoffs.

44) Aluminium. 100 Th. wasserfreier, schwefel-

Digitized by Google

saurer Thonerde hinterlassen, nach Verjagung der Säure im heftigen Feuer, 29,934 Th. Thonerde. 100 Th. Schwefelsäure werden folglich von 42,7227 Th. Thonerde gesättigt, und die Erde enthält 46,7047 Procent Sauerstoff. Diese ist $2Al+3O$, und folglich wiegt das Atom 171,667, oder 27,49 Mal so viel, als das des Wasserstoffs.

45) Magnesium. Mehrere Chemiker haben in den letzteren Jahren die Zusammensetzung und das Sättigungsverhältnifs der Talkerde untersucht, mit einem Resultat, das nicht ganz mit dem meinigen übereinstimmt. Ich habe auf folgende Art verfahren. Um eine von Manganoxydul freie Talkerde zu erhalten, wurde *Magnesia alba* in Wasser aufgelöst, worin Kohlensäuregas geleitet wurde. Die Auflösung gab bei dem Kochen eine Talkerde, worin nicht eine Spur von Mangan enthalten war. 100 Th. von dieser reinen, durch Glühen kaustisch gemachten, Talkerde, in einem gewogenen Platintiegel in einem Ueberschufs von destillirter, mit Wasser verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, vorsichtig abgedunstet und der Ueberschufs von Säure über der Spirituslampe bei einer allmählich bis zum Glühen steigenden Hitze fortgejagt, hinterliefsen 293,985 Th. schwefelsaurer Talkerde, die sich ohne Trübung in Wasser auflöste, und folglich durch die Hitze keinen Theil ihrer Säure verloren hatte *). Hieraus kann man das Atomgewicht des Magnesiums berechnen, welches dann wird: 158,36, und 25,33 Mal so viel wiegt, als das des Wasserstoffs.

46) Calcium. Das Atom desselben ist nach folgendem Versuche bestimmt: 301 Th. wasserfreien Chlorcalciums, in Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, geben 773 Th. Chlorsilber. Darnach das Atomgewicht berechnet, wird dieſs 256,03, d. i. das 41fache des vom Wasserstoff.

*) In diesem Falle behält die Erde ihre Säure bei dem Glühen, weil das Wasser, was sonst eine Spur davon wegführt, eher als der Säureüberschufs fortdunstet. Ich habe gezeigt, dafs der Niederschlag mit Chlorbaryum ein unrichtiges Resultat liefert, dadurch, dafs Magnesia mit dem schwefelsauren Baryt niederfällt.

Digitized by Google

47) Strontium. Stromeyer fand, dafs 100 Th. wasserfreien Chlorstrontiums 181,25 Th. Chlorsilber hervorbringen. Dieses giebt das Atomgewicht des Strontiums zu 547,3, oder zu 87,57 Mal so schwer, als das des Wasserstoffs.

48) Baryum. 100 Th. wasserfreien Chlorbaryums gaben in zwei Versuchen 138,06 und 138,08 Chlorsilber. Dieselbe Quantität Chlorbaryum gab mit Schwefelsäure 112,17 und 112,18 Th. schwefelsauren Baryts. Nach dem Mittel aus den ersteren dieser wiegt ein Atom Baryum 856,95, und nach dem Mittel aus den letzteren 856,93, welche folglich als durchaus mit einander übereinstimmend angesehen werden können. Das Baryumatom wiegt alsdann 137,11 Mal mehr, als das Wasserstoffatom.

49) Lithium. 420,4 Th. Chlorlithium gaben, nach Arfvedson's Versuchen, 1322,4 Th. Chlorsilber; dieſs giebt das Atomgewicht für das Lithium: 127,8, oder 20,45 Mal so schwer, als das des Wasserstoffs.

50) Natrium (das Sodium der französischen und englichen Chemiker). 100 Theile Chlornatrium geben 244,6 Th. Chlorsilber. Daraus folgt, dafs das Atom des Natriums 290,92 wiegt, oder 46,55 Mal so viel, als das des Wasserstoffs.

51) Kalium (das Potassium der französischen und englischen Chemiker). 100 Theile Chlorkalium geben 192,4 Th. Chlorsilber. Daraus folgt, dafs das Atom des Kaliums 487,915 wiegt, und 78,14 Mal so schwer ist, als das Wasserstoffatom. Kalium und Natrium sind darin von einander verschieden, dafs das Superoxyd von Kalium $K+3O$, und das von Natrium $2Na+3O$ ist.

Digitized by Google

Digitized by Google

Organische Chemie.

Digitized by Google

Digitized by Google

In der lebenden Natur scheinen die Elemente ganz anderen Gesetzen zu gehorchen, als in der todten, die Producte ihrer gegenseitigen Einwirkungen werden daher ganz anders, als in dem Gebiete der unorganischen Natur. Die Ursache dieser Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der Elemente in der todten Natur und den lebenden Körpern zu entdecken, würde der Schlüssel zur Theorie der organischen Chemie sein. Sie ist indessen auf eine solche Weise verborgen, daſs wir, wenigstens gegenwärtig, ohne alle Hoffnung sind, sie auszumitteln. Dessen ungeachtet müssen wir streben, dieser Kenntniſs näher zu kommen; denn einmal wird es uns glücken, entweder sie ganz zu erreichen, oder bis an einer bestimmten Grenze stehen zu bleiben, über welche das menschliche Forschungsvermögen nicht weiter hinaus erstreckt werden kann. Ein lebender Körper, als Gegenstand einer chemischen Untersuchung betrachtet, ist eine Werkstätte, in welcher eine Menge chemischer Prozesse vorgehen, deren Endresultat ist, alle die Erscheinungen hervorzubringen, deren Gesammtheit wir Leben nennen, und diese Werkstätte auf eine solche Art zu unterhalten, daſs sie sich, so zu sagen, von einem Atome allmählich bis zur höchsten erreichbaren Vollkommenheit entwickelt, worauf sie wiederum zurückgeht. Nach einer gewissen Trägheit in den Prozessen, hören diese endlich auf einmal auf, und von diesem Augenblicke an fangen die Elemente des vorher lebenden Körpers an, den Gesetzen der unorganischen Natur zu gehorchen. So verhält es sich mit einem jeden lebenden Körper. Der Zeitraum, welchen das Leben, d. h. die Erscheinungen von Entwik-

Digitized by Google

kelung und von Abnahme, hindurch dauert, ist ungleich, aber alles begonnene Leben durchläuft diese beiden Perioden und hört auf. Bei unserer jetzigen Unbekanntschaft mit den Gesetzen für die lebende Natur liegt wohl kein Widerspruch in der Vorstellung, dafs ein organischer Körper, einmal in all seiner Vollkommenheit entwickelt, fortfahren könne, unaufhörlich von denselben Materien und Kräften auf gleiche Weise afficirt zu werden, und dafs folglich die Periode seiner Abnahme nicht unvermeidlich auf die der Entwickelung folgte; aber die Erfahrung aus den unzähligen Gruppen verschiedener Wesen aus der lebenden Welt ist so absolut, dafs es sich wohl voraussehen läfst, dafs, wenn wir vollkommen die Gesetze für das Dasein der organischen Wesen kennten, wir auch einsehen würden, dafs das unveränderte Dasein eines organischen Körpers, unter Fortdauer der Einwirkung im Uebrigen gleicher Umstände, eine physische Unmöglichkeit ist, deren Grund gerade in denselben Gesetzen liegt.

Ein jeder organische Körper unterscheidet sich folglich von einem unorganischen darin, dafs der erstere einen für uns bemerkbaren Anfang hat, sich entwickelt, abnimmt, aufhört und zerstört wird, während dagegen der unorganische vor uns da war, und beständig fortfährt so da zu sein, dafs, in welche Verhältnisse er auch kommen mag, sein Wesen nicht vernichtet werden kann.

Die unorganischen Elemente der organischen Körper können zwar auch nicht vernichtet werden, aber das eigentliche Wesen dieser Körper wird unwiederbringlich zerstört. Das lebende Individuum, welches stirbt und seine Bestandtheile der unorganischen Natur wieder giebt, kommt nie wieder. Das Wesen des lebenden Körpers ist folglich nicht in seinen unorganischen Elementen begründet, sondern in etwas Anderem, welches die unorganischen, für alle lebende Körper gemeinschaftlichen Elemente zur Hervorbringung eines gewissen, für jede besondere Art bestimmten und eigenen Resultates disponirt.

Digitized by Google

Dieses Etwas, welches wir Lebenskraft nennen, liegt gänzlich aufserhalb den unorganischen Elementen, und ist nicht eine ihrer ursprünglichen Eigenschaften, wie Schwere, Undurchdringlichkeit, elektrische Polarität u. a. m.; aber was es ist, wie es entsteht und endigt, begreifen wir nicht. Es läfst sich also voraussehen, dafs wenn der Erdball mit seinen unorganischen Bestandtheilen ohne die lebende Natur, aber unter übrigens gleichen Umständen da wäre, er immer fortfahren würde, ohne lebende Wesen zu sein. Eine für uns unbegreifliche und der todten Natur fremde Kraft hat in die unorganische Masse einmal dieses Etwas gebracht, und nicht auf eine solche Weise, als wäre es das Werk des Zufalles, sondern in einer bewundernswürdigen Mannigfaltigkeit, und mit der höchsten Weisheit zu bestimmten Zwecken berechnet, zu einer unaufhörlichen Succession von vergänglichen Individuen, die aus einander entstehen, und wo in einem beständigen Wechsel die zerstörte Organisation des einen zum Unterhalt dem anderen dient. Das Zweckmäfsige in Allem, was zur organischen Natur gehört, und was die Erzeugnisse eines erhabenen Verstandes auszeichnet, gab dem Menschen Veranlassung, bei Vergleichung seiner Berechnungen zur Erreichung von Endzwecken, mit denen, welche er in dem Gebäude der lebenden Natur fand, sein Vermögen zu denken und zu berechnen, für ein Abbild des Wesens zu halten, dem er seinen Ursprung verdankt. Es gehörte indessen mehr als einmal zur eingebildeten Tiefe einer kurzsichtigen Philosophie, Alles das Werk des Zufalls sein zu lassen, in welchem nur der Theil von den Producten Bestand haben könnte, die zufälligerweise das Vermögen sich zu erhalten und fortzupflanzen bekommen hätten. Aber diese Philosophie sah nicht ein, dafs das, was sie, unter dem Namen Zufall, in der todten Materie annahm, eine physische Unmöglichkeit ist. Alle Wirkungen entspringen aus dem, was wir Kräfte nennen; diese wiederum (ähnlich dem Willen) streben, ausgeführt oder befriedigt zu werden, um nach der Befriedigung in Ruhe zu kommen, die nicht gestört werden kann, und

Digitized by Google

worin nichts entstehen kann, was der Vorstellung von Zufall entspricht. Wir sehen nicht ein, wie gerade dieses Streben der unorganischen Materie, durch die Sättigungsbegierde wechselseitiger Kräfte in einen indifferenten und ruhenden Zustand zu kommen, gebraucht wird, sie in unaufhörlicher Thätigkeit zu erhalten; aber wir sehen diese berechnete Regelmäfsigkeit in den Bewegungen der Welten, unsere Forschungen entdecken mit jedem Tage mehr und mehr von dem für gewisse Endzwecke auf eine so erstaunenswürdige Weise eingerichteten Gebäude organischer Körper, und es wird uns immer mehr Ehre machen, die Weisheit zu bewundern, der wir nicht nachfolgen können, als in philosophischem Uebermuth uns zu einer vermeintlichen Kenntnifs dessen zu vernünfteln, was uns vielleicht nicht gegeben ist, jemals zu verstehen.

Ich erwähnte, der lebende Körper sei, von einer chemischen Seite betrachtet, eine Werkstätte chemischer Prozesse, die durch eigene, für die Beschaffenheit des hervorzubringenden Productes eingerichtete, Instrumente ausgeführt werden, von welchen jedes einzelne den Namen Organ bekommt. Davon hat die lebende Natur den Namen organische erhalten, eine Benennung, welche wir auch auf die Ueberreste und Producte lebender Körper so weit ausdehnen, bis sich endlich ihre Elemente ganz und gar, und nur nach Art der unorganischen Natur vereinigt haben.

Ich habe schon, bei der Lehre von den chemischen Proportionen, die verschiedenen Arten nachgewiesen, nach welchen sich die Elemente vereinigen können, und habe angeführt, dafs in der unorganischen Natur die zusammengesetztenn Atome der ersten Ordnung binäre sind, d. h. dafs sie nur aus zwei Elementen bestehen; und alle zusammengesetzte Atome der zweiten, dritten etc. Ordnung können auf Atome der ersten Ordnung reducirt, oder aus ihnen zusammengesetzt werden. In diese letzteren geht am gewöhnlichsten eines der Elemente nur zu einem Atom ein, während das andere zu mehreren eingehen kann, und es ist seltener der Fall, dafs sich 2 Atome eines Elementes mit 3 oder 5 eines anderen vereinigen können.

Digitized by Google

Die Zusammensetzung der organischen Körper zeichnet sich dagegen von den vorhergenden durch Folgendes aus:

1) Können nicht alle als einfach betrachteten Körper der unorganischen Natur Elemente für die organische Zusammensetzung werden, sondern es findet sich nur eine geringe Anzahl davon in der lebenden Natur. Diese sind vorzüglich: Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff; aber organische Stoffe enthalten bisweilen zugleich dabei kleine Antheile von Schwefel, Phosphor, Chlor, Fluor, Eisen, Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium. Die Hauptmasse ist jedoch immer aus den vier erst genannten gebildet.

2) Bestehen zusammengesetzte Atome der ersten Ordnung im Allgemeinen aus mehr als zwei Elementen. Die vegetabilische Natur ist hauptsächlich aus drei zusammengesetzt: Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, zu welchen in der animalischen Zusammensetzung noch das vierte, der Stickstoff, kommt. Jedoch ist dieſs vielen Veränderungen dadurch unterworfen, daſs mehrere Pflanzenstoffe Stickstoff enthalten und mehrere Thierstoffe keinen. Wenn aber Stickstoff ein Bestandtheil der ersteren ist, so ist seine Menge, verglichen mit der in den thierischen Körpern, sehr geringe, und die Anzahl von Thierstoffen, welche keinen Stickstoff enthalten, ist sehr beschränkt. Da in der organischen Natur der Sauerstoff einer der wesentlichen Bestandtheile ist, so können auch die organischen Producte als Oxyde von zusammengesetzten Radikalen betrachtet werden. Diese Radikale existiren nicht auſser Vereinigung mit Sauerstoff, wenigstens kennen wir kein einziges derselben, und sind folglich ganz hypothetisch, denn sonst wären, was wir nun zusammengesetzte Atome der ersten Ordnung nennen, eigentlich Atome der zweiten Ordnung, und ihre hypothetischen Radikale würden die wirklichen Atome der ersten Ordnung ausmachen. Auch kennen wir von diesen Radikalen nicht mehrere Oxydationsstufen, sondern es wird die Zusammensetzung des Radikales immer durch Zukommen von Sauerstoff

Digitized by Google

verändert. Den gröfsten Beweis hiervon giebt die Zusammensetzung der Ameisensäure, Bernsteinsäure, Galläpfelsäure und Citronsäure, wie ich schon im ersten Theile gezeigt habe.

3) Sind diese 3 oder 4 Elemente auf eine solche Weise mit einander vereinigt, dafs keines davon zu einem Atome eingeht oder einzugehen braucht, sondern dafs mehrere Atome von einem Elemente sich mit mehreren vom anderen zu einem einzigen zusammengesetzten Atome vereinigen. Wenn z. B. in der unorganischen Natur die Schwefelsäure aus einem Atom Schwefel und 3 Atomen Sauerstoff besteht, so besteht in der organischen Natur z. B. die Weinsäure aus 4 Atomen Kohlenstoff, 5 Atomen Wasserstoff und 5 Atomen Sauerstoff. Daraus folgt, dafs die zusammengesetzten Atome der ersten Ordnung in der organischen Natur dem Volum nach gröfser sein müssen, als in der unorganischen, und deshalb in ihren Verbindungen mit anderen oxydirten Körpern eine bedeutend geringere Sättigungscapacität haben, d. h. zu einem gröfseren Gewicht eingehen müssen, wie es auch die Erfahrung bestätigt hat.

Aber diese Verhältnisse der Zusammensetzung sind gleichwohl nicht ganz ohne Einschränkung. Gleichwie die Elemente der unorganischen Natur bisweilen, und in mehr selten statt findenden Verbindungen, die Verbindungsweise der organischen Natur darin nachahmen, dafs sich z. B. 2 Atome von einem Elemente mit 3 oder 5 Atomen von einem anderen zu einem zusammengesetzten Atome der ersten Ordnung vereinigen können, so ist es in der organischen Natur bisweilen der Fall, dafs ein zusammengesetztes Atom der ersten Ordnung nur aus zwei Elementen besteht; so z. B. haben Theodor de Saussure und Houtou-Labillardière gefunden, dafs mehrere flüchtige Oele aus dem Pflanzenreich keinen Sauerstoff enthalten, und nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Sie bestehen aber nicht als organische Producte aus einem Atom vom einen mit einem oder mehreren Atomen vom anderen Elemente, sondern aus vielen Atomen von jedem

Digitized by Google

Elemente, so daſs sich durch die Analysen kein einfaches Verhältniſs zwischen ihren Bestandtheilen zu erkennen giebt.

Durch die nun angeführten Verhältnisse kann in der organischen Natur eine ganz unberechenbare Anzahl von Verbindungen entstehen, und gerade auf diese Weise bringt die Natur die gränzenlosen Abänderungen von Körpern hervor, die aus gleichen Elementen in so wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt sind, daſs man, bei der ersten Betrachtung derselben, leicht auf die Vermuthung kommen könnte, in der organischen Natur fänden keine bestimmten Proportionen statt. Aber gleichwohl sind sie vorhanden, und wir brauchen unsere Aufmerksamkeit nur auf die Verhältnisse zu richten, in welchen diese zusammengesetzten organischen Atome der ersten Ordnung sich mit zusammengesetzten unorganischen Atomen der ersten Ordnung vereinigen, wobei wir, so weit unsere Untersuchungen bis jetzt reichen, finden, daſs sie dieselben Gesetze befolgen, wie die unorganischen Atome, daſs nämlich der Sauerstoff des einen (gewöhnlich des organischen Oxydes) ein Multiplum mit einer ganzen Zahl vom Sauerstoff des anderen ist *); oder, wenn organische Säuren 5 Atome Sauerstoff enthalten, so treffen zwischen dem Sauerstoff derselben und dem des organischen Oxydes durchaus dieselben Verhältnisse ein, welche ich schon für unorganische Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff angeführt habe. Durch diesen Umstand ist es auch möglich geworden, in organischen Körpern die einfachen Atome, woraus sie zusammengesetzt sind, zu berechnen, wie ich weiter unten zeigen werde.

*) Wir werden weiter unten einige scheinbare Ausnahmen hiervon kennen lernen, welche die organischen Salzbasen machen, die aber wohl bei einer näheren Kenntniſs der inneren chemischen Constitution dieser Basen, mit der Zeit aus dem Wege geräumt werden können.

Digitized by Google

Aber aufser diesen Verschiedenheiten in der Art, wonach sich die Elemente in der organischen Natur vereinigen, findet noch eine andere, nicht weniger merkwürdige Veränderung in der chemischen Natur selbst und den Eigenschaften dieser Elemente statt, so lange sie unter dem Einflusse der lebenden Natur stehen, oder in denjenigen Verbindungen gehalten werden, in welche sie durch den organischen Prozefs gebracht wurden. In der organischen Natur ist z. B. der Schwefel immer, in welcher Verbindung er vorkommen mag, ein stark elektronegativer Körper, und Kohlenstoff ein sehr schwach elektronegativer, welcher aus allen Verbindungen, worin er elektronegativer Bestandtheil ist, von den meisten anderen Körpern ausgetrieben wird. Diefs gilt in noch höherem Grade vom Wasserstoff. Wir nehmen an, dafs diese Eigenschaften von dem ursprünglichen elektrischen Zustand (el. Polarität) dieser Körper herrühre, von dem wir vermuthen, dafs er der Grund ihres gegenseitigen Verhaltens und ihrer Verwandtschaften sei. In der organischen Natur dagegen sind, aus gleichen Elementen zusammengesetzte, Körper, so ungleich in chemischen Eigenschaften, dafs sie, von einem gleichen Gesichtspunkte aus betrachtet, unmöglich als aus denselben Elementen gebildet angesehen werden könnten. So z. B. besteht Zucker, Gummi etc. aus Sauerstoff, verbunden mit Kohlenstoff und Wasserstoff; keiner von diesen Körpern hat die Eigenschaften von Säure oder Basis, oder sie haben sie wenigstens in einem so geringen Grade, dafs diese Eigenschaften nicht ohne besondere Umstände hervorgerufen werden können. Essigsäure, Bernsteinsäure, Citronsäure, Ameisensäure u. a. bestehen ebenfalls aus Sauerstoff, verbunden mit Kohlenstoff und Wasserstoff; aber diese sind starke Säuren, die in der unorganischen Natur von ausgezeichnet elektronegativen Radikalen gebildet sein würden, und dessen ungeachtet enthält die Essigsäure und die Bernsteinsäure weniger Sauerstoff als das Gummi und der Zucker, während Citronsäure und Ameisensäure einige Procent mehr als diese enthalten. Die Oxalsäure ist in

Digitized by Google

dieser Hinsicht ein ausgezeichnetes Beispiel. Diese Säure besteht nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff, und der Kohlenstoff ist darin mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff wie im Kohlenoxyd, und nur mit $\frac{2}{3}$ so viel, wie in der ganz schwachen Kohlensäure verbunden, so daſs, wenn man diese drei als die Oxydationsstufen des Kohlenstoffs betrachtet, folgende Reihe entsteht:

Kohlenoxyd	$C+O$
Oxalsäure	$2C+3O$
Kohlensäure	$C+2O$

Hier ist also, ganz gegen das gewöhnliche Verhältniſs, die höhere, aus einem Atom des einen Elementes und 2 Atomen vom anderen bestehende, Oxydationsstufe, eine sehr schwache Säure, und die niedrigere, aus mehr als einem Atom vom einen Elemente mit mehreren Atomen vom anderen zusammengesetzte, eine ganz starke Säure. Offenbar hat also die Oxalsäure, welche eine der stärksten Säuren ist, ein weit mehr elektronegatives Radikal, als die Kohlensäure. Aber diese Säure ist entweder unmittelbar in einem lebenden Körper hervorgebracht, oder ist ein Product von der bis zu einem gewissen Grade gehenden Zerstörung organischer Stoffe geworden, und dadurch hat ihr Radikal ganz andere elektrischchemische Eigenschaften erhalten, als es behalten kann, nachdem es aus diesem Zustande wieder zu der Art von Verbindungen gekommen ist, welche die unorganische Natur ausmachen.

In den Organen der lebenden Körper bekommen also die Oxyde zusammengesetzter Radikale, welche sie hervorbringen, einen eigenen elektrochemischen Zustand, welcher nicht bloſs auf der Natur des angewendeten unorganischen Elementes beruht, sondern hauptsächlich auf der eigenthümlichen Beschaffenheit des lebenden Organes, und es wäre, von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, nicht unmöglich, daſs in der organischen Natur zwei Körper vorkommen könnten, welche aus gleichen Elementen und zu gleichem relativen Gewichte beständen, welche aber durchaus keine gleichen Eigenschaften hätten.

Digitized by Google

Wie das Organ dabei wirkt, ist uns nicht möglich zu erforschen, nicht einmal zu vermuthen. Seitdem wir gefunden zu haben glauben, dafs der elektrische Zustand der Körper, und im Allgemeinen die Elektricitäten, das *Primum movens* aller chemischen Thätigkeit sei, können wir auch mit vieler Wahrscheinlichkeit vermuthen, dafs die Organe des lebenden Körpers ein Vermögen besitzen, auf eine, ihnen eigenthümliche Art die elektrische Polarität der Körper, welche sie hervorbringen, zu bestimmen; aber dieſs ist auch Alles, was wir darüber sagen können, wenn wir uns nicht in eitele Speculationen vertiefen wollen.

Mehrere der elektrischchemischen Zustände, welche bei organischen Zusammensetzungen hervorgebracht werden, sind von der ursprünglichen Natur der unorganischen Elemente so abweichend, dafs sie nur unter dem Einflusse der Kraft, welche sie hervorbrachte und sie in den im lebenden Körper zu ihrer Aufnahme bestimmten Verwahrungsort einschlofs, sich erhalten können, und durch die geringste Einwirkung einer fremden Kraft anfangen, verändert zu werden. Andere haben einen gröfseren Bestand, und einige können sich in trockener Form sehr lange, selbst Jahrtausende hindurch, erhalten; aber alle haben das gemeinschaftlich, dafs, wenn sie den auf der Erdoberfläche wirkenden chemischen Agentien, der Wärme, der Luft und dem Wasser ausgesetzt werden, sie gradweise von dem einen elektrochemischen Zustande zu dem anderen zurückzugehen anfangen, und Producte von immer gröfserem Bestand bilden, bis sie sich endlich in binäre Verbindungen zwischen den Elementen auflösen, d. h. bis endlich die Elemente vollkommen der unorganischen Natur anheimfallen. Es ist also eine Folge der Neigung der unorganischen Elemente, ihre ursprünglichen elektrischchemischen Eigenschaften wieder anzunehmen, dafs die chemischen Producte der lebenden Natur nach und nach zerstört werden. Die dabei statt findenden Prozesse, welche die Elemente durch die Zerstörung der einen Verbindung allmählich in eine andere versetzen, die wiederum

Digitized by Google

derum in ihrer Reihe weiter aufgelöst wird, erhalten die Namen Gährung und Fäulniſs, und erzeugen eine Menge sehr merkwürdiger Producte und Erscheinungen, welche ich späterhin beschreiben werde.

Die Kunst vermag nicht die Elemente der unorganischen Natur nach Art der lebenden Natur zu vereinigen; bei unseren Versuchen bringen wir nur binäre Vereinigungen und Zusammensetzungen derselben hervor. Sogar die lebenden Körper selbst können einen groſsen Theil von Materien nicht aus rein unorganischen Stoffen hervorbringen, sondern bedürfen dazu der Producte anderer lebender Körper als Material zu ihren Prozessen. So z. B. lebt die vegetabilische Natur des einen Jahres von den Ueberresten der vorhergehenden Jahre, die pflanzenfressenden Thiere brauchen Pflanzen, und die fleischfressenden andere Thiere zu Nahrungsmitteln, d. h. als Material zur Unterhaltung der in jedem Individuum vorgehenden chemischen Prozesse.

Wenn sich die Kunst des Einflusses chemischer Reagentien auf organische Producte bedient, so kann sie eine kleine Anzahl mit den organischen Producten gleichartiger Materien hervorbringen, aber dieſs geschieht immer so, daſs sie ihre Elemente ihrem endlichen Zerfallen in binäre Verbindungen um einige Schritte näher bringt; so z. B. erhalten wir Aepfelsäure und Oxalsäure durch Behandlung einer groſsen Anzahl Stoffe mit Salpetersäure, Essig und Oele (brenzliche) durch Destillation bei höherer Temperatur; aber es ist noch nie geglückt, aus den unorganischen Elementen weder Oxalsäure, noch Aepfelsäure, noch Essigsäure zu erzeugen, weder dadurch, daſs man ihre Elemente, ein jedes im isolirten Zustande, zusammenzubringen versucht, noch dadurch, daſs man binäre Verbindungen der Elemente zu ihrer Erzeugung einander darbietet. Die Bedingungen, welche zur Hervorbringung des Oxydes von einem zusammengesetzten Radikale erforderlich sind, und welche ihm jenen eigenthümlichen, bestimmten elektrochemischen, von demjenigen so verschiedenen, Charakter geben, wie er aus dessen Grund-

Digitized by Google

stoffen folgen sollte, sind folglich eben so völlig unbekannt, wie die Wirkungsart der lebenden Organe.

Indessen können wir aus völlig unorganischen Stoffen drei Materien hervorbringen, worin die Elemente nach Art der unorganischen Natur mit einander vereinigt sind, aber diese stehen gerade auf der äufsersten Grenze zwischen organischer und unorganischer Zusammensetzung. Sie sind: *a)* eine zusammenziehende Materie, welche durch Behandlung von Holzkohlenpulver mit Salpetersäure erhalten und nach ihrem Entdecker Hatchet's künstlicher Gerbestoff genannt wird, weil sie die Leimauflösung fällt; aber diese Materie hat nichts anderes mit gewöhnlichem Gerbestoff gemeinschaftlich, als den Geschmack und diese Fällung. Ich werde bei dem natürlichen Gerbestoff etwas mehr davon erwähnen. *b)* Wenn Gufseisen in Königswasser oder Salpetersäure aufgelöst, und das Eisenoxyd, nach seiner Ausfällung mit Ammoniak, mit Wasser ausgekocht wird, so färbt sich dieses Wasser gelb, und hinterläfst nach dem Abdampfen ganz dieselbe Materie, welche man durch Auskochung der Dammerde erhält, und welche das letzte Stadium organischer Zusammensetzungsart ist, welches Thier- und Pflanzen-Stoffe durchgehen, ehe sie sich völlig in binäre Verbindungen auflösen. Ein Theil derselben schwerauflöslichen Materie bleibt in Gestalt eines schwarzen Pulvers in der Säure unaufgelöst, welches beim Kochen mit Wasser dieses gelb, und welches kaustisches Kali schwarz färbt. *c)* Werden Wasserdämpfe über glühendes Kohlenpulver hin- und hergeleitet, oder wird ein Gemenge von 10 Th. Kohlenwasserstoffgas im Maximum, 20 Th. von demselben Gase im Minimum und 1 Th. Kohlensäuregas durch eine gelinde glühende Porzellanröhre geleitet, so entsteht ein eigenthümlicher, weifser, talgartiger, flüchtiger Körper, der zuerst von Bérard bemerkt worden ist. Er hat einen eigenen brenzlichen Geruch, krystallinisches Gefüge, und erfordert, um sich zu entzünden und zu brennen, auch in Sauerstoffgas eine bedeutend höhere Temperatur, als die ist, wobei er sich verflüchtigt.

Digitized by Google

Wenn wir aber auch in Zukunft mehrere solche Producte, aus rein unorganischen Materien und von einer mit den organischen Producten analogen Zusammensetzung, entdecken sollten, so ist doch diese unvollständige Nachahmung immer zu unbedeutend, als dafs wir jemals hoffen könnten es zu wagen, organische Stoffe künstlich hervorzubringen, und, wie es in den meisten Fällen in der unorganischen Natur glückt, die Analyse durch die Synthese zu bestätigen.

Alles, was also unsere Forschungen in diesem geheimnifsvollen Theile der Chemie ausrichten können, ist, die chemischen Veränderungen zu beobachten, welche von den lebenden Körpern in den Elementen, worin sie sich befinden, d. h. auf die chemischen Reagentien, von welchen sie umgeben sind, hervorgebracht werden, so wie die Erscheinungen, welche den Lebensprozefs begleiten, so weit es uns möglich ist, ihn zu verfolgen, dann die organischen Producte von einander zu trennen, ihre Eigenschaften zu studiren und ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Aber alles dieſs ist sehr schwer, die Chemie erhebt sich hier auf einen höheren Werth, wenn ich mich dieses Gleichnisses für mathematische Gegenstände bedienen darf, und auch das schärfste Auge ist beständigen Irrthümern ausgesetzt, während die Entdeckung des Wahren oft eben so sehr vom Zufall als von geistvoller Berechnung abhängt.

Die erste Schwierigkeit, welche bei Behandlung organischer Materien aufstöfst, ist die Unmöglichkeit, zu unterscheiden, ob das, was ich untersuchen will, eine Verbindung, oder sogar nur ein bloſses Gemenge aus zwei organischen Stoffen ist, oder ob es wirklich von allen anderen isolirt ist. Es geschieht so oft, dafs zwei mit einander verbundene organische Materien sich einander in ihre Verbindungen mit unorganischen Körpern begleiten, und wenn sie bei keinem von unseren Versuchen getrennt werden, so werden wir dadurch irre geführt und halten das Untersuchte für unvermischt. Auf diese Art sind wir immer sehr unsicher, ob das von uns für

Digitized by Google

einen einzigen Stoff Gehaltene wirklich so ist; und überdem ist es in vielen Fällen absolut unmöglich, einen solchen rein und frei selbst von solchen fremden Materien zu erhalten, deren Gegenwart uns bekannt ist. Ueberall in der organischen Natur sind die Schwierigkeiten zu trennen gröfser, und die Wege dafür weniger zahlreich als in der unorganischen, so dafs dieser Theil der Chemie als noch gänzlich in seiner Kindheit sich befindend betrachtet werden kann.

Die Schwierigkeiten bei der Analyse eines jeden isolirten Stoffes sind nicht weniger grofs, und diese Analysen sind durchaus zwecklos, wenn man theils nicht absolut sicher ist, nicht zwei oder mehrere statt eines Stoffes zu analysiren, und theils, wenn man nicht die Sättigungscapacität des zu untersuchenden Körpers bestimmen kann.

Der Endzweck dieser Analysen ist, nicht allein zu bestimmen, welche unorganische Elemente der organische Stoff enthält, sondern auch, welches die Anzahl ihrer Atome ist. Das erstere kann nicht mit Sicherheit geschehen, wenn nicht zugleich ein Weg zur Bestimmung des letzteren gegeben ist, weil, wenn die Anzahl von einfachen Atomen grofs ist, die mehr oder weniger bedeutenden Abweichungen von dem richtigen Verhältnisse, die in allen und auch den besten von unseren Versuchen vorkommen, oft gröfser werden, als das Gewicht von einem oder einigen Atomen eines der Elemente, besonders des Wasserstoffs, und weil jedes Resultat so beschaffen ist, dafs, wie unrichtig es auch sein mag, es gleichwohl eine gewisse relative Anzahl von den gefundenen Atomen des Elementes geben kann, welche ihm entspricht. Aber, was dann beweisen würde, dafs die berechnete Atomenanzahl die richtige sei, so hat man nichts Anderes als die vorausgesetzte vollkommene Richtigkeit des Versuches, welche für sich selbst unmöglich ist. Die geringste Verschiedenheit im Resultate giebt eine andere Anzahl von Atomen, ohne eine Möglichkeit, zu bestimmen, welches von den von einander abweichenden Resultaten das richtigere sei.

Digitized by Google

Die einzige Art, welche wir bis jetzt kennen, um eine wahrscheinliche Anleitung zur Bestimmung der Anzahl von einfachen Atomen zu erlangen, ist, mit Genauigkeit die Sättigungscapacität des organischen Stoffes auszumitteln, welche immer auf der Anzahl seiner einfachen Atome beruht. Ich erwähnte, dafs uns die Erfahrung, so weit sie bis jetzt reicht, gelehrt hat, dafs die Oxyde zusammengesetzter Radikale dieselben Gesetze wie die Oxyde der einfachen befolgen, dafs nämlich, bei ihrer Vereinigung mit anderen oxydirten Körpern, dieſs auf eine solche Weise geschieht, dafs der Sauerstoff des einen ein Multiplum mit einer ganzen Zahl vom Sauerstoff des anderen ist, d. i. 1, 2, 3, 4 etc. Mal so viel Atome Sauerstoff als der andere enthält. Verbindet sich dann der organische Stoff mit einem binären Oxyd, dessen Anzahl von Sauerstoffatomen bekannt ist, so kann man, wenn die Sauerstoffmenge in dem organischen Körper bekannt wird, bestimmen, wie viel Atome dieſs in der Quantität von organischem Körper ausmacht, welche zur Sättigung von einem Atom des binären Oxydes nöthig ist, und zwar nach ganz denselben Gründen, nach welchen wir diese Berechnungen bei unorganischen Verbindungen machen. Ich will dieſs durch ein Beispiel erläutern. Man hat gefunden, dafs die Sättigungscapacität der Essigsäure 15,550 ist, d. h. dafs die Basis, wovon 100 Th. Essigsäure gesättigt werden, diese Quantität Sauerstoff enthält. Bei der Analyse fand man in 100 Th. Essigsäure 46,64 Sauerstoff, 47,53 Kohlenstoff und 5,83 Wasserstoff. Nun mufs der Sauerstoff, in Folge des erwähnten Gesetzes, ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von 15,55 sein; und wir finden, dafs $15{,}55 \times 3 = 46{,}64$ ist. Daraus sehen wir nun, dafs die Essigsäure auf jedes Atom Sauerstoff in der Basis, wovon sie gesättigt wird, 3 Atome Sauerstoff enthält; wenn aber die Quantität des Sauerstoffs 3 Atomen entspricht, so müssen die gefundenen Quantitäten der anderen Stoffe irgend einer Anzahl von ganzen Atomen entsprechen, d. i. wenn die Menge des Sauerstoffs in der Essigsäure zu 300 (dem Gewichte von 3 Atomen Sauer-

Digitized by Google

stoff) genommen wird, und danach die gefundenen Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff durch eine einfache *Regula de tri* proportional berechnet werden, so müssen sie sich mit dem Atomgewichte eines jeden fast gerade aufdividiren lassen, was in diesem Falle eintrifft, so dafs das Atom vom Gewichte des Kohlenstoffs gerade 4 Mal aufgeht im gefundenen Gewicht vom Kohlenstoff, und das des Wasserstoffs 6 Mal. Woraus dann folgt, dafs jedes Atom Essigsäure aus 3 Atomen Sauerstoff, 6 Atomen Wasserstoff und 4 Atomen Kohlenstoff besteht. So genau, wie in dem angeführten Beispiele, fallen wohl niemals die Versuche aus; wenn sie aber gut angestellt werden, so werden die Abweichungen nicht gröfser, als gewöhnlich unsere Beobachtungsfehler zu sein pflegen.

Wenn man in solchen Fällen durch die Untersuchungen der Sättigungscapacität das Resultat auf die Weise unrichtig erhalten würde, dafs die Anzahl der Sauerstoffatome eigentlich halb oder doppelt so grofs sein sollte, so ist diefs für die relative Menge der einfachen Atome gleichgültig, und läfst sich auf jeden Fall näher bestimmen, wenn man mehrere Verbindungsstufen zwischen dem binären und dem organischen Oxyde untersucht, wenn solche vorhanden sind. Untersucht man z. B. die Verbindungen der Essigsäure mit dem Bleioxyde, so findet man, dafs in ihren beiden basischen Salzen die Quantitäten des Bleioxyds 3 und 6 Mal so grofs sind, als in dem neutralen Salze; ein bestimmter Beweis, dafs die Essigsäure 3 oder 6 Atome Sauerstoff enthalten mufs, und nicht 2 oder 4 enthalten kann.

Einige Chemiker haben versucht, die Zusammensetzung der organischen Stoffe durch binäre Verbindungen, in welche sie getheilt werden können, oder auch, wo es möglich ist, durch eine gewisse Anzahl einfacher und eine gewisse Anzahl binärer Atome vorzustellen. Diese Darstellung ist mitunter recht interessant, darf aber nicht als Grundaufstellung der elementaren Zusammensetzung organischer Körper angenommen werden. Andere sind so weit gegangen, dafs sie, um die organische Zusammensetzung

Digitized by Google

mit der unorganischen analog zu machen, annahmen, die organischen Stoffe beständen aus Verbindungen von zwei binären Verbindungen, gleich z. B. einem Salze in der unorganischen Natur; aber, abgerechnet von der Ungereimtheit, welche darin läge, wenn man auf diese Weise z. B. eine Säure zusammengesetzt betrachtete, so existiren in den meisten Fällen nicht die binären Verbindungen, woraus man die organischen Körper zusammengesetzt annehmen würde.

Die Untersuchung der Zusammensetzung der organischen Oxyde macht einen sehr wichtigen Theil der Chemie aus, auf den künftig die Entwickelung der Natur mehrerer organischer Prozesse zu beruhen kommt, und wenn man sie vornimmt, so muſs man, um zu vollkommen sicheren Resultaten zu gelangen, Alles beobachten, was der Standpunkt der Wissenschaft dabei gestattet. Ich werde deshalb in der Kürze anführen, was dabei zu beobachten ist.

1) Muſs der zu analysirende Körper von allen anderen brennbaren Körpern getrennt werden. Dieſs ist, wie ich schon anführte, sehr schwer; es können dafür keine bestimmten Regeln gegeben werden, und es beruht durchaus auf dem eigenen individuellen Vermögen die Wege aufzufinden, um die Reinheit des Körpers zu prüfen und ihn von fremden Stoffen zu trennen. Viele für eigenthümliche und besondere Stoffe gehaltene Körper möchten wohl Verbindungen aus zweien oder mehreren sein, welche uns der Zufall zu trennen noch nicht gelehrt hat. Diese, die erste Bedingung, wenn eine Analyse ein richtiges und anwendbares Resultat geben soll, ist daher so schwer zu erfüllen, daſs man bei der Unsicherheit deshalb gerne eine Reihe von Untersuchungen vermeidet, deren Resultat mit der Zeit unrichtig befunden werden wird. Man kann denjenigen, welche sich mit dieser Art von Analysen zu beschäftigen beabsichtigen, nicht genug die Nothwendigkeit der Beobachtung dieser ersten Bedingung einschärfen. Keine der Scheidungsmethoden, welche die unorganische Chemie darbietet, wie

Digitized by Google

z. B. Destillation, Behandlung mit verschiedenen Auflösungsmitteln, mit Wasser, Alkohol, Aether, Verbindung mit Basen aus allen Klassen, darf unversucht bleiben, um ausfindig zu machen, ob die zu untersuchende Materie ein einfaches organisches Oxyd oder eine Verbindung von zweien oder mehreren sei. Um zu entdecken, ob ein Körper, den man untersuchen will, andere Körper eingemischt enthalte, schreibt Chevreul vor, ein gewisses Gewicht eines Körpers mehrere Mal nach einander mit kleineren Quantitäten von demselben Auflösungsmittel zu behandeln und diese für sich zu nehmen, womit man fortfährt, bis Alles aufgelöst ist. Ist dann der Körper unvermischt, so enthält immer dieselbe Menge des Auflösungsmittels eine gleiche Menge vom Aufgelösten; ist er aber vermischt, so soll es in den meisten Fällen eintreffen, dafs die ersten und letzten Portionen nicht allein ungleiche Quantitäten vom aufgelösten Stoffe enthalten, sondern dafs auch der Rückstand nach ihrer Abdampfung durch seine ungleichen Charaktere die Natur der der Substanz beigemischten Materien zu erkennen giebt. — Nach der Entfernung aller organischen Oxyde, hat man gewöhnlich noch ein unorganisches übrig, dessen Gegenwart, auch in geringer Menge, durchaus das Resultat der Analyse verwirrt. Dieſs ist das Wasser, dessen Bestandtheile man mit denen des organischen Oxydes vermischt erhält. Dieses Wasser ist darin entweder in chemischer Verbindung und in einem bestimmten Verhältnisse enthalten, oder es ist nur hygroscopisch zurückgehalten, theils durch die Eigenschaft des Körpers, zu zerfliefsen, theils, in Folge des allgemeinen Vermögens poröser Körper, Wassergas aus der Luft zu condensiren, mechanisch in seine Zwischenräume condensirt.

Wenn das Wasser in bestimmter Proportion in dem zu untersuchenden Körper enthalten ist, so wird zwar das Resultat der Analyse unrichtig, es kann aber dann berechnet und die relative Anzahl der Atome gefunden werden. Entdeckt und bestimmt man nachher den Wassergehalt, so ist das Resultat der Analyse brauchbar, und giebt, nach

Digitized by Google

Abzug des Wassers, die Zusammensetzung des organischen Oxydes. So z. B. als Thénard und Gay-Lussac die Weinsäure analysirten, bedienten sie sich der weinsauren Kalkerde, worin ein Atom Säure mit 4 Atomen verbunden ist. Da sie dieses Wasser zu den Bestandtheilen der Säure rechneten, so wurde ihr Resultat dadurch fehlerhaft, und stellte nicht die richtige Zusammensetzung der Weinsäure vor; nachdem man aber gefunden hatte, dafs die Weinsäure in diesem Salze 4 Atome Wasser enthält, so brauchte man nur diese abzuziehen, und das Uebrige stellte nun die wahre Zusammensetzung der Weinsäure dar.

Ist aber das Wasser nur hygroscopisch, so wird das analytische Resultat absolut unbrauchbar und der Versuch ohne alle Anwendbarkeit. Um alles hygroscopische Wasser zu entfernen, bedient man sich entweder blofs der Wärme, indem man die zu untersuchende Materie zu feinem Pulver reibt und in einem offenen Gefäfse bei einer hohen Temperatur trocknet, die jedoch nicht so hoch sein darf, dafs dadurch die Zusammensetzung auf irgend eine Weise verändert wird; oder man wendet auch zugleich eine höhere Temperatur und den luftleeren Raum an. Diefs pflege ich so zu veranstalten: eine Reibschale von Steingut wird mit Sand gefüllt und auf der Sandkapelle erhitzt, bis dafs ein mit der Kugel in den Sand gesenktes Thermometer die beabsichtigte Temperatur, z. B. +110° bis +120° anzeigt *). Die in ein schmales, cylindrisches Glasgefäfs (z. B. in eine halb Zoll weite, am einen Ende zugeschmolzene Glasröhre) gelegte Probe, wird nun in den Sand gesenkt, nachdem man die Oeffnung des Gefäfses mit Papier zugebunden hat. Die heifs gemachte Reibschale mit ihrem Inhalt wird nun unter den Recipienten der Luftpumpe gebracht, unter welchen man zugleich ein mit concentrirter Schwefelsäure

*) Viele Stoffe vertragen, ohne Zersetzung, noch stärkere Hitze, andere aber vertragen diese Temperatur nicht. Durch vorläufige Versuche findet man leicht die Temperatur, wobei die Materie brenzlich zu riechen enfängt, wonach man dann seine Trocknungshitze richtet.

Digitized by Google

gefülltes, offenes Gefäfs gestellt hat. Man macht so schnell wie möglich luftleer und läfst die Anstalt darin erkalten. Je gröfser und je weniger wärmeleitend das hierbei als tragbare Sandkapelle gebrauchte Gefäfs ist, um so länger erhält es sich warm, und um so länger dauert die gemeinschaftliche Wirkung der höheren Temperatur und des Vacuums. Auf diese Weise entfernt man vollkommen alles hygroscopische Wasser, welches viele Stoffe so hartnäckig zurückhalten, dafs es sich nicht blofs durch das Vacuum wegschaffen läfst. Sehr viele Stoffe, welche chemisch gebundenes Wasser enthalten, verlieren es ebenfalls auf diese Art, zumal wenn das organische Oxyd noch mit einem anderen binären Oxyde als Wasser verbunden ist. Andere dagegen können nicht von ihrem Wasser weder durch Wärme noch das Vacuum geschieden werden, wie z. B. Weinsäure, zweifach weinsaures Kali u. a. m., aus welchen es jedoch durch Zufügung anderer Oxyde entfernt werden kann.

2) Mufs man die Sättigungscapacität des organischen Oxydes mit der höchsten möglichen Genauigkeit bestimmen. Ist die Sättigungscapacität grofs, so hat ein kleiner Fehler im Resultate weniger zu bedeuten, als wenn sie klein ist; und je geringer sie ist, um so nothwendiger ist es, dafs die gefundene Zahl correct werde, weil, wenn ein organisches Oxyd eine grofse Anzahl von Atomen enthält und seine Sättigungscapacität ein Submultiplum seines Sauerstoffgehaltes mit einer gröfseren Zahl, z. B. 6, 8, 10 und darüber ist, so wird der Fehler in der Bestimmung der Sättigungscapacität auch eben so viel Mal bei der Berechnung der Analyse multiplicirt. Wäre z. B. die Sättigungscapacität 2 und der Sauerstoffgehalt 10 Mal so grofs, der Versuch aber hätte gegeben 2,1 statt 2, so wird das davon berechnete Resultat um 1 Procent unrichtig.

Bei Bestimmung der Sättigungscapacität wählt man diejenige Verbindung mit einem binären Oxyde, die sich am leichtesten analysiren läfst, und man sucht dabei, wo möglich, mehrere Verbindungen in ungleichen Sättigungs-

Digitized by Google

graden hervorzubringen, theils weil die Analysen derselben sich einander corrigiren, und theils weil man in dem Grade das Resultat sicherer erwarten mufs, als eine gröfsere Quantität vom unorganischen Oxyde mit dem organischen verbunden werden kann.

Ich habe im Allgemeinen bei meinen Versuchen vorzugsweise das Bleioxyd gewählt, theils weil diese Basis, häufiger als andere, Verbindungen mit Ueberschufs an Base eingeht, und theils weil sich ihre Verbindungen leichter analysiren lassen. Aber bei Anwendung desselben mufs man sich genau erinnern, dafs die Verbindungen auf eine solche Weise hervorgebracht sein müssen, dafs sie sich auf einer bestimmten Sättigungsstufe befinden, nicht Gemenge von mehreren sind, und nicht mechanisch eingemengtes Bleioxyd enthalten. Durch Digestion mit geschlämmtem Bleioxyd können sie selten ohne freies Bleioxyd erhalten werden. Bedient man sich dagegen der Bleisalze zu ihrer Ausfällung aus Auflösungen, so hat man sich zu erinnern, dafs wenn das zum Niederschlagen dienende Bleisalz im Ueberschufs vorhanden ist, davon immer eine kleine Portion mit gefällt wird. Tropfe ich z. B. eine Auflösung von oxalsaurem Kali in die Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd, so enthält immer das niederfallende oxalsaure Bleioxyd eine kleine Portion essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, deren Bestandtheile sich bei der Verbrennung des oxalsauren Bleioxyds in die der Oxalsäure einmengen und zu einem fehlerhaften Resultate Anlafs geben. Wird dagegen das Bleisalz in kleinen Antheilen zu dem oxalsauren Kali gemischt, so dafs immer letzteres in der Auflösung im Ueberschufs bleibt, so findet dieser Umstand nicht in bemerkbarem Grade statt. Ferner mufs man sich erinnern, dafs man, bei Anwendung des essigsauren Bleioxyds zu Fällungen, genau nachsehe, dafs die Auflösung nicht mehr als ein einziges der drei in Wasser auflöslichen Verbindungen, welche die Essigsäure mit dem Bleioxyd bildet, enthalte, weil die geringste Einmengung von einer der beiden anderen eine gemischte Verbindung hervorbringt,

Digitized by Google

deren Analyse zu beständig falschen Resultaten leitet. Ich habe mich deshalb des salpetersauren Bleioxyds öfters als des essigsauren bedient. Basische Verbindungen können auf zwei Arten hervorgebracht werden, nämlich entweder durch Behandlung mit basischen salpetersauren oder essigsauren Salzen, oder durch Behandlung der neutralen Verbindung mit Ammoniak, welches gewöhnlich eine bestimmte Proportion des organischen Oxydes auszieht und eine Verbindung mit Bleioxyd im Ueberschufs unaufgelöst zurückläfst. Ich habe mich am meisten dieses Ausweges bedient.

Nachdem man eine unauflösliche Verbindung erhalten hat, wäscht man sie wohl aus, und trocknet sie nach der gegebenen Vorschrift. Bleisalze enthalten selten chemisch gebundenes Wasser, und geben es im Allgemeinen beim Trocknen im Vacuum leicht ab; jedoch mufs man immer aufmerksam sein, dafs man nicht in diesem Falle durch eine Ausnahme hintergangen werde.

Die trockne Verbindung wird auf eine dünne und gewogene Schale von Glas gelegt, darauf schnell gewogen, und die Schale dann über einer Spirituslampe erhitzt, so dafs sich die Masse an den Rändern entzündet; in den meisten Fällen kann man dann die Lampe wegnehmen und die Verbindung fährt von selbst zu brennen fort. Zuletzt unterstützt man die Verbrennung durch die Lampenflamme, und um der Luft zu der verbrennenden Masse, die von allen Seiten von dem aufsteigenden heifsen Luftstrom umgeben ist, Zutritt zu verschaffen, hält man einen Streifen eines Metallbleches an den Rand der Schale; die kalte Luft strömt dann über diesen Streifen und die Verbrennung geht vor sich. Man mufs bei der Verbrennung eine zu starke Hitze vermeiden, weil man sonst oft Bleikugeln mit Ausstofsung von Bleirauch hervorkommen sieht, wobei ein Theil vom Blei verfliegt. Nach beendigter Verbrennung wird die Schale mit ihrem Inhalt gewogen. Hierdurch erfährt man, was von der Bleiverbindung übrig geblieben ist. Aber dieser Rückstand ist zum Theil reducirtes Blei, dessen Sauerstoff bei

Digitized by Google

der Verbrennung verloren ging. Um diesen zuzulegen, wird die gewogene Masse mit destillirtem Essig behandelt, welcher das Bleioxyd auflöst und das Blei zurückläfst, das man zuerst mit etwas warmen Wasser und zuletzt mit etwas Alkohol abwäscht, trocknet und in der Schale wiegt. Man berechnet dann das Quantum Sauerstoff, welches zur Umwandlung dieses Bleies zu Oxyd erforderlich ist, und fügt diese Quantität zum Gewichte des Rückstandes, wodurch man die Quantität des Bleioxyds in der zur Analyse angewandten Verbindung erhält, und woraus man die Sättigungscapacität berechnen kann. Es versteht sich von selbst, dafs man sich nicht auf einen einzigen Versuch verlassen darf; man mufs nicht allein den Verbrennungs-Versuch wiederholen, sondern man mufs auch die Bereitung der Verbindung noch einmal vornehmen, damit man sich überzeuge, dafs man sie jedesmal auf derselben Sättigungsstufe erhalte, und nicht ein zufälliges Gemenge von mehreren Verbindungsgraden erhalten habe; und erst dann, wenn man immer dasselbe Resultat mit höchst unbedeutenden Abweichungen (z. B. nur in 10,000 Theilen) erhält, kann man hoffen, dafs die Versuche einigermafsen zuverlässig seien.

3) Mufs man das organische Oxyd auf eine solche Weise verbrennen, dafs der Kohlenstoff in Kohlensäure, der Wasserstoff in Wasser umgewandelt, und der Stickstoff, wenn er darin enthalten ist, in Gestalt von Stickgas ausgeschieden werde, ohne dafs er sich oxydire.

Es giebt hierzu mehrere Wege. Lavoisier verbrannte die organische Materie in mit Sauerstoffgas gefüllten Glocken, in welchen er sie mit dem Brennglase oder auf sonst eine Art anzündete. Abildgaard destillirte sie mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, und ich versuchte, schon lange vorher, ehe man noch den uns jetzt erreichbaren Grad von Genauigkeit in den Resultaten hoffen konnte, die Salze verschiedener Pflanzensäuren theils mit braunem Bleisuperoxyd, und theils mit Mennige zu destilliren; aber keine von diesen Versuchen gaben je

Digitized by Google

mehr als entfernte Annäherungen zu dem richtigen Verhältnisse. Die ersten, recht geglückten Versuche wurden von Thénard und Gay-Lussac angestellt.

Dieſs machten sie auf folgende Weise: der zu analysirende Stoff wurde bei +100° wohl getrocknet, gewogen und genau mit einer ebenfalls abgewogenen Menge chlorsauren Kali's, in einem so groſsen Ueberschuſs, vermischt, daſs kein Theil des organischen Oxydes unverbrannt bleiben konnte. Vor Anwendung des geschmolzenen chlorsauren Kali's wurde bestimmt, wieviel Sauerstoffgas es gab. Die wohl zerriebene und vermischte Masse wurde mit Wasser zu einem steifen Teige gemacht, der durch einen kleinen Metallcylinder, von dem Durchmesser einer schmalen Feder, gepreſst wurde, wodurch er die Gestalt cylindrischer Stangen bekam, die dann mit einem Messer in kleinere Theile zertheilt wurden, und diese wurden endlich zwischen den Fingern zu kleinen Kugeln gedreht, ungefähr so, wie man Pillen macht. Diese Kugeln wurden wieder bei +100° getrocknet, und, wenn sie dann bei fortgesetztem Trocknen nichts mehr an Gewicht verloren, zu dem Versuche angewendet.

Zur Verbrennung dieser Kugeln bedienten sie sich eines von ihnen erfundenen Apparates, der in einem unten verschlossenen Cylinder oder einer Röhre von Glas bestand, welche oben mit einem eigenen messingenen Hahn versehen war, wodurch jedesmal nur eine Kugel eingebracht werden konnte, ohne daſs der innere Raum des Cylinders mit der Luft in Communication kam. Neben diesem Hahn befand sich eine Ableitungsröhre für das sich bei der Verbrennung bildende Gas. Der Boden des Cylinders wurde zwischen Kohlen erhitzt, so daſs die darauf fallenden Kugeln sogleich entzündet wurden.

Sie fingen damit an, einige Dutzend der getrockneten Kugeln, eine nach der anderen, hineinzulassen, welche nicht gewogen wurden, weil sie damit bezweckten, den Apparat, vor dem Anfange des Versuches, mit demselben Gase zu erfüllen, welches nach Beendigung des Versuches darin zurückbleiben würde, um auf diese Art

Digitized by Google

die Einmengung der atmosphärischen Luft unter die Verbrennungsprodukte zu verhindern, und um nicht nöthig zu haben, für das, was nach beendigtem Versuche in der Röhre zurückbleibt, einen unsicheren Abzug vorzunehmen. Darauf wurde eine gewogene Portion von trocknen Kugeln abgebrannt, welche 0,5 bis 0,6 Gramm organischen Stoffes enthielten, und das sich entwickelnde Gas wurde über Quecksilber in Glasgefäfsen aufgefangen, worin es mit Genauigkeit gemessen werden konnte.

Nachdem das Volum des Gases gemessen war, wurde es hinsichtlich seiner Natur untersucht. Hierzu wurde nicht die ganze Portion, sondern nur kleine Mengen davon in graduirten Röhren angewandt. Die erste Probe ging darauf hinaus, zu erfahren, ob die Bestandtheile des organischen Stoffes vollständig oxydirt worden waren, und ob in dem Gase nicht eine Portion Kohlenoxydgas enthalten war; dieſs geschah so, daſs 100 Volumtheile vom erhaltenen Gase mit 20 Th. Wasserstoffgas vermischt und durch den elektrischen Funken verbrannt wurden. Verschwanden dann von diesen 120 Theilen mehr als 30, so wurde dadurch erwiesen, daſs das Gas unverbrannte Theile enthielt, und das Resultat des Versuches war nicht zuverläſsig; war aber der Verlust im Volum 30 oder höchst nahe 30 Theile, so war die organische Substanz vollständig verbrannt. Sie nahmen dann, nachdem dieſs ausgemacht war, eine andere Portion vom Gase in eine graduirte Röhre, und lieſsen über Quecksilber etwas starke Lauge von kaustischem Kali hinzu, welche das Kohlensäuregas absorbirte, worauf die Menge des zurückbleibenden Gases gemessen wurde. Auf diese Weise fanden sie das relative Gewicht des Kohlensäuregases und Sauerstoffgases, und da die Gröſse des ganzen Gasvolums bekannt war, so wurde dieses in Gewicht verwandelt. Was das Kohlensäuregas und Sauerstoffgas zusammen weniger wogen, als das Gewicht des organischen Oxydes, zu dem Gewichte des aus dem Salze entwickelten Sauerstoffs gelegt, betrug, wurde für Wasser genommen, dessen Wasserstoffgehalt daraus berechnet wurde, und anzeigte, wie viel Sauerstoff das or-

Digitized by Google

ganische Oxyd enthielt. Der Kohlenstoff wurde nach dem Gewichte der Kohlensäure bestimmt. Wurde dann das Gewicht des erhaltenen Sauerstoffgases zu dem Gewichte des Sauerstoffs im Kohlensäuregase und zu dem Gewichte des Sauerstoffs im Wasser gelegt, so wurde die Sauerstoffmenge erhalten, welche das Salz und das organische Oxyd zusammen enthielten. Aber der Sauerstoff im chlorsauren Kali war zuvor durch Versuche gefunden, und wurde nun von dieser Quantität abgezogen; was übrig blieb, war der Sauerstoffgehalt in der analysirten Substanz. Wurde eine Verbindung analysirt, die eine solche Basis enthielt, welche Kohlensäure zurückhalten kann, wie z. B. Baryterde oder Kalkerde, so wurde die von der Base zurückgehaltene Kohlensäure mit in Rechnung gebracht. Diese analytische Methode, welche sich auf eine heftige und augenblickliche Verbrennung gründet, ist von Thénard und Gay-Lussac zur Untersuchung der Zusammensetzung von 19 organischen Stoffen angewendet worden, nämlich von 15 Pflanzenstoffen: Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronsäure, Schleimsäure, Zucker, Milchzucker, Gummi, Stärke, Eichenholz, Buchenholz, Baumöl, Wachs, Copal und Terpenthinharz; und von 4 thierischen Stoffen: Faserstoff, Eiweifs, Käse und Leim; und aus den, nachher nach einer anderen Methode, mit einigen von diesen Substanzen angestellten Analysen hat man gefunden, dafs jene analytische Methode richtige Resultate gebe, wenn sie mit Beobachtung der erforderlichen Vorsichtsmafsregeln angewendet wird.

Die Uebelstände, denen sie unterworfen ist, sind, aufser der Schwierigkeit, einen absolut luftdichten Hahn zu bekommen, dafs selbst ein grofser Ueberschufs von chlorsaurem Kali nicht jeden Theil des organischen Körpers verbrennt, weil das Entzündete noch unzureichend erhitzte Theile auf kältere Stellen der Röhre wirft. Thénard und Gay-Lussac schreiben daher vor, die Glasröhre so heifs zu halten, wie es, ohne Erweichung und Ausblasung derselben durch die Gasentwickelung, möglich ist. Ferner mufs der Wassergehalt aus dem Verluste berech-

Digitized by Google

rechnet werden, und folglich fallen alle Fehler, die bei Ausführung des Versuches vorkommen können, auf den Wasserstoff; aber der Wasserstoff ist derjenige von den Bestandtheilen des organischen Körpers, welcher in der geringsten Menge in seine Zusammensetzung eingeht, sein Atom ist, im Vergleich mit dem der anderen, so leicht, dafs ein sehr geringer Fehler leicht ein oder einige Atome Wasserstoff zu viel oder zu wenig giebt. Es ist daher für jede Analyse organischer Oxyde von der äufsersten Wichtigkeit, mit vollkommner Genauigkeit die Menge des durch die Verbrennung sich bildenden Wassers bestimmen zu können, weil ohne diesen Umstand keine sichere Berechnung der relativen Atome der Elemente möglich ist.

Ich habe mich einer anderen Vorrichtung bedient, bei der ich hauptsächlich beabsichtigte: 1) eine langsame und vollkommene Verbrennung der organischen Substanz, und 2) eine sichere Bestimmung des Gewichtes von dem durch die Verbrennung erhaltenen Wasser.

Diesen Endzweck erreicht man, wenn das organische Oxyd allein, oder mit einer Base, am liebsten Bleioxyd verbunden, in wohl getrocknetem Zustande sehr genau mit dem oxydirenden Körper vermischt, und in eine lange, an dem einen Ende verschlossene Röhre gelegt wird. Diese Röhre wird dann nach und nach, von dem offenen Ende an gegen das verschlossene zu, erhitzt. Bei meinen ersten Versuchen wandte ich chlorsaures Kali als oxydirendem Körper an, und sie wurden so bewerkstelligt, dafs der zur Untersuchung bestimmte Körper sehr genau in einer bis zu +100° oder darüber erhitzten Reibschale mit 5 bis 6 Th. trocknem chlorsauren Kali, und hierauf mit dem 10 bis 12fachen, vom Gewichte des Gemenges, kurz zuvor geschmolzenem Kochsalze vermischt wurde. Diese Mengung mufs sehr gut gemacht werden, und die Reibschale während des Mengens beständig sehr heifs sein. Man hat darauf zu sehen, dafs man keine schwitzende Hände habe, und dafs nicht die ausgeathmete feuchte Luft auf die Masse komme, wodurch sie leicht

Digitized by Google

hygroscopische Feuchtigkeit anziehen könnte. Sie wird nun in die zur Bewerkstelligung der Verbrennung bestimmte Röhre gebracht. Das zuletzt in der Reibschale bleibende wird mit Hülfe von gröberem Kochsalzpulver, womit es vermengt und in die Röhre gebracht wird, herausgenommen.

Diese Röhre, Fig. 1., hat $\frac{1}{2}$ Zoll inneren Durchmesser, und ist an dem einen Ende zugeschmolzen. Auf den Boden derselben legt man ein Gemenge von Kochsalz und etwas chlorsaurem Kali, frei von Zusatz von dem zu analysirenden Körper. Darüber legt man die zusammengeriebene Masse, deren letztes Viertel mit mehr Kochsalz vermischt wird, um im Anfange die Heftigkeit der Operation leiten zu können, und zu oberst legt man etwas Kochsalz, das mit ein wenig chlorsaurem Kali vermengt ist. Dadurch, dafs man sowohl vor als hinter die brennbare Masse chlorsaures Kali legt, wird bezweckt, dafs die Operation mit Sauerstoffgas-Entwickelung anfängt, so dafs wenn die Hitze auf den brennbaren Körper zu wirken anfängt, er schon in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas liegt; und ist die Verbrennung beendigt, so würde ein Theil Kohlensäuregas und Wassergas in der Verbrennungsröhre, der Vorlage und der Leitungsröhre zurückbleiben, wenn es nicht durch das sich zuletzt entwickelnde reine Sauerstoffgas ausgetrieben werden würde. Nachdem die Masse in die Röhre gebracht ist, wird diese vor der Lampe ausgezogen, so dafs sie die Gestalt von Fig. 2. erhält.

Die Röhre mufs dabei so lang sein, dafs man sie beim Ausziehen am offenen Ende halten kann, um das Eindringen von Wasserdämpfen durch die zu grofse Nähe der Flamme an der Mündung vermeiden zu können. Das ausgezogene Ende der Röhre wird in ein kleines, vor der Lampe ausgeblasenes Gefäfs geführt, das die Gestalt von Fig. 3. hat, und so klein wie möglich sein mufs. Die Verbindung macht man mittelst elastischer Röhren von Cautschuck (auf die, bei diesem Artikel im 4. Theile angeführte Weise). Dieses Gefäfs hat zum Endzweck, das

Digitized by Google

sich bei der Verbrennung bildende Wasser aufzusammeln; und damit nichts davon durch die Gase weggeführt werde, leitet man diese aus der kleinen Vorlage durch eine Röhre, welche mit Chlorcalcium gefüllt ist, das nach dem Schmelzen zu gröblichem Pulver gestofsen und wovon nachher aller feinere Staub abgesiebt worden ist. Um das Herausfallen des Kalksalzes zu verhindern, sind die Mündungen der Röhre mit Korken verschlossen, durch welche kleinere Röhren gehen, deren inwendige Mündung mit Cambrick überzogen ist. Das eine Ende dieser Röhre ist mittelst einer biegsamen Röhre an die Vorlage, und das andere Ende an eine feine so gebogene Leitungsröhre befestigt, dafs sie das Gas in einen Quecksilber-Apparat leitet, wie es Fig. 6. zeigt.

Der Druck des Quecksilbers im Apparate auf die sich entwickelnden Gase bewirkt, dafs sich das Glas der Verbrennungsröhre, wenn es durch die Hitze erweicht, ausdehnt, und bisweilen entsteht ein Loch darin. Um diesem zuvorzukommen, wird die Röhre sehr dicht mit dünnem Eisenblech umgeben, und mit einem Stahldrath umwunden. Die auf diese Weise vorgerichtete Röhre wird in einem länglichen Ofen erhitzt, welcher zu diesem Behufe aus Mauersteinen aufgestellt sein kann. Man fängt mit dem Erhitzen am vorderen Ende an, und schützt die hinteren Theile durch einen beweglichen Schirm, F. Fig. 6., durch welchen die Röhre geht. Dieser Schirm wird, in dem Maafse, als die Verbrennung fort geht, allmählich nach hinten zu gerückt, während die vorderen Theile, wo die Verbrennung beendigt ist, beständig gelinde glühend erhalten werden.

Die Menge des Körpers, welcher verbrannt werden soll, darf nicht zu grofs sein, wenn man alles dabei sich entwickelnde Gas will auffangen können; ein Drittel, höchstens ein halber Gramm kann hierzu genommen werden. Untersucht man Pflanzenstoffe, welche keinen Stickstoff enthalten, so braucht man blofs die Menge des Wassers und des Kohlensäuregases zu bestimmen. Die des Wassers erhält man durch unmittelbare Wägung; da aber

Digitized by Google

hierbei immer etwas in der ausgezogenen Spitze der Verbrennungsröhre sitzen bleibt, so wird diese durch einen Feilstrich (bei B. Fig. 6.) abgeschnitten und mit der Vorlage und der Röhre mit Chlorcalcium gewogen, worauf man sie herausnimmt, trocknet, wiegt und ihr Gewicht von dem der Vorlage abzieht. Was dieses nun mehr beträgt, als vor Anfang des Versuches, ist erhaltenes Wasser.

Die Menge des Gases kann entweder dem Gewichte oder dem Volum nach bestimmt werden. Im ersteren Falle sammelt man es in einer gröfseren Glocke auf, die alles während des Versuches sich entwickelnde Gas aufnehmen kann. In diese läfst man dann ein kleines Gefäfs von Glas ein, welches Kalihydrat enthält, und dessen Oeffnung mit Handschuhleder zugebunden ist. Das Gefäfs wird vor dem Versuche mit dem darin enthaltenen Kalihydrat gewogen, indem man es mit einem Kork verschlossen hat, den man nachher beim Zubinden mit dem Leder abnimmt, worauf man es in die Glocke läfst, um darin das Kohlensäuregas einzusaugen. Ich pflegte gewöhnlich an der unteren Seite dieses Gefäfses ein Oehr mit einem daran befestigten feinen, geglühten Stahldrath zu haben, um dasselbe nach Belieben wieder aus der Glocke herausziehen zu können. Leinene oder seidene Fäden eigenen sich hierzu nicht, weil sie wie umgekehrte Heber wirken, und Luft durch ihre Poren einlassen. Nachdem das Quecksilber in der Glocke zu steigen aufgehört hat, läfst man das Kaliglas noch 12 Stunden darin, worauf man es herausnimmt, mit dem vorher angewandten Kork verschliefst, von anhängendem Quecksilber wohl reinigt, und wiegt. Was es nun mehr als vorher wiegt, ist vom Kali aufgenommene Kohlensäure. Soll aber das Gas dem Maafse nach bestimmt werden, so mufs man sich zum Auffangen desselben schmaler, cylindrischer Gefäfse bedienen, die um so besser hierzu sind, je geringer ihr Durchmesser ist. Dieselben müssen mit grofser Genauigkeit graduirt sein, und es mufs eine solche Anzahl davon in Bereitschaft stehen, dafs sie das sich entwikkelnde Gas fassen können; dann bestimmt man die Ba-

Digitized by Google

rometerhöhe, den Thermometerstand im Zimmer, und richtet das Glas so, dafs das Quecksilber inwendig und auswendig gleich hoch steht. Darauf läfst man Stücke von Kalihydrat hinein, die an einem biegsamen Stahldrathe befestigt sind, und von denen man das Kohlensäuregas aufsaugen läfst; dann zieht man das Kali heraus und mifst das übrigbleibende Gas, nach den weiter unten zu gebenden Regeln. Das Verschwundene ist Kohlensäuregas, dessen Volum dann dem Gewichte nach berechnet wird. Bei dieser letzteren Methode sind mehr Quellen zu Fehlern, als bei der ersteren, weshalb ich immer diese vorgezogen habe, wenn die analysirte Substanz keinen Stickstoff enthielt.

Analysirt man einen mit Bleioxyd verbundenen Stoff, so zersetzt das übrigbleibende Bleioxyd eine kleine Quantität Kochsalz, und es bildet sich Natron; dieses Natron sättigt $\frac{1}{4}$ so viel Säure als das Bleioxyd. Es verbindet sich mit Kohlensäure vom Kohlenstoff der verbrannten Substanz, und diese Kohlensäure mufs nach der Menge des Bleioxyds berechnet und zu der in Gasform erhaltenen gelegt werden.

Bei dieser Operationsmethode hat man den Vortheil, mit grofser Sicherheit die Menge des Wasserstoffs bestimmen zu können, und wenn dabei ein Fehler begangen wird, so liegt er nur darin, dafs die Materialien nicht vollkommen trocken waren, was der Fehler des Operators und nicht der der Methode ist.

Diejenigen, welche nach mir ähnliche Analysen anstellten, haben die von mir gebrauchte Methode gewählt, eine langsame Verbrennung durch Einlegung der Masse in lange Glasröhren, die nach und nach von dem vorderen Ende nach dem hinteren zu erhitzt werden, zu bewirken; sie legten aber nicht dasselbe Gewicht auf das Auffangen des Wassers wie ich, und sie wandten dabei Korke und Lutum, statt der von mir gebrauchten biegsamen Röhren, an, wodurch auch ein Theil Feuchtigkeit aus dem Lutum in den Apparat verdunstet, und das Resultat einen geringeren Grad von Zuverlässigkeit erlangt.

Digitized by Google

Chlorsaures Kali kann nicht mit Vortheil zur Untersuchung stickstoffhaltiger Substanzen angewendet werden, weil, wenn Sauerstoff im Ueberschufs vorhanden ist, Salpetersäure gebildet wird, die Verbrennung aber unvollständig wird, wenn es nur in der zur Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs hinreichenden Menge vorhanden ist. Diesem Uebelstande hat Gay-Lussac, durch Anwendung von schwarzem Kupferoxyd, als oxydirendem Körper, abgeholfen, dessen Vorzug zu dieser Art von Analysen, auch bei Abwesenheit des Stickstoffs, so gut durch die Erfahrung entschieden ist, dafs man selten oder nie mehr in den Fall kommen wird, hierzu chlorsaures Kali anzuwenden. Mehrere Versuche sind damit angestellt worden von Bérard, Porret, Prout, Thomson, und auch ich habe Gelegenheit gehabt, dasselbe mit vollkommnem Erfolge anzuwenden. Gay-Lussac schrieb vor, man solle, im Fall sich etwas Salpetersäure aus Stickstoffgas haltenden Materien bilden werde, metallisches Kupfer, entweder als Feilspähne oder als kleine Spirale von Kupferdrath, vor das Oxyd in die Röhre legen, und das Metall während des Versuches beständig glühend erhalten, wodurch dann die Oxyde von Stickstoff reducirt werden würden; aber man hat gefunden, dafs diese Vorsicht überflüssig sei. Man braucht nur reines Kupferoxyd vor das Gemenge in der Röhre zu legen, um bei dem Durchgange durch das glühende Oxyd vollständig Alles zu oxydiren, was etwa noch unvollkommen verbrannt sein könnte. Richtet man seinen Apparat nicht so vor, dafs das gebildete Wasser gewogen werden kann, so berechnet man seine Quantität dadurch, dafs man die Röhre vor und nach dem Glühen wiegt. Der Gewichtsverlust ist gleich dem Gewichte des verbrannten organischen Körpers, zusammengelegt mit dem vom Kupferoxyd aufgenommenen Sauerstoff. Berechnet man das Gewicht des erhaltenen Gases, so ist der Unterschied zwischen diesem und dem Verluste der Röhre Wasser. Indessen kann die Röhre, da zu diesem Versuche Glühhitze, und, wenn sie nicht ausgeblasen werden soll, Umgebung der Röhre mit

Digitized by Google

einem Metallblech erforderlich ist, nach dem Glühen wohl schwerlich mit Genauigkeit gewogen werden; und würde man, um das Metallblech entbehren zu können, eine schwächere Hitze geben, so wird man in vielen Fällen nur eine unvollständige Verbrennung bewirken. Bischof hat vorgeschlagen, die Glasröhre mit einer Röhre von Platinblech zu umgeben, das durch die Hitze nicht oxydirt wird, und folglich die Wägung der geglühten Röhre nach beendigtem Versuche zuläfst. Diefs ist gewifs sehr zweckmäfsig, wird aber kostbar, weil das Blech, sowohl durch das Reinigen von angeschmolzenem Glas, als durch das Auf- und Zusammenrollen, bald verdorben wird. — Prout hat den Vorschlag gemacht, man solle, um den vom Kupfer aufgenommenen Sauerstoff zu bestimmen, den Rückstand in der Röhre mit Schwefelsäure behandeln, welche eine der Menge des Sauerstoffs entsprechende Quantität metallischen Kupfers unaufgelöst zurückläfst. Diefs findet aber nur dann Anwendung, wenn diese Analysen mit organischen Oxyden vorgenommen werden, die nicht an Bleioxyd, Baryterde oder Kalkerde gebunden sind.

Prout hat einen eigenen Apparat zur Verbrennung mit Kupferoxyd erfunden, bei dem die lange Röhre mittelst einer Argandschen, Spiritus brennenden Lampe erhitzt wird, durch deren inneren Kanal die Röhre geleitet ist. Die Röhre ist befestigt und die Lampe beweglich, so dafs sie von dem oberen Ende der Röhre nach dem unteren derselben geführt werden kann, und die Verbrennung auf diese Art allmählich vor sich geht. Diese Idee ist sehr sinnreich, hat aber Schwierigkeiten, die darin bestehen, dafs sich gern Wasser in dem oberen abgekühlten Theile der Röhre condensirt, dann leicht herunterfliefst und das Glas sprengen kann, und dafs die Menge des Wassers nicht mit Genauigkeit bestimmt werden kann; ein Umstand, der bei diesen Analysen wesentlich ist. Ich halte es daher für überflüssig, Prout's Verbrennungs-Instrument näher zu beschreiben.

Zu diesen Versuchen kann man das Kupferoxyd auf mehrfache Weise erhalten. Die am wenigsten kostbare

Digitized by Google

ist, krystallisirten, reinen Kupfervitriol in Wasser aufzulösen und ihn mit kohlensaurem Kali zu fällen, wobei der Niederschlag mit Alkali im Ueberschufs gekocht werden mufs, um alles basische schwefelsaure Salz, das anfangs niederfällt, zu zersetzen. Der Niederschlag wird wohl ausgewaschen, getrocknet und geglüht. — Kupferoxyd durch Glühen von dünn ausgewalztem Kupfer zu bereiten, indem man dasselbe nach mehrstündigem Glühen im Muffelofen herausnimmt und biegt, so dafs das Oxyd abfällt, geht etwas langsam, ist aber gewifs, wenn es sich um Bereitung gröfserer Quantitäten auf einmal handelt, am wenigsten theuer. Die abgefallenen Oxydkrusten müssen gepulvert und von Neuem, unter Umrühren, im Muffelofen geglüht werden, bis das Oxyd völlig schwarz wird. — Ferner kann man Kupfer in Salpetersäure auflösen, zur Trockne abdampfen und glühen. Eine jede Bereitungsart ertheilt dem Oxyde gewisse Eigenheiten. Das durch Alkali gefällte ist schon feines Pulver. Es nimmt einen grofsen Raum ein, und vermischt sich folglich leichter mit der organischen Substanz. Das durch Glühen erhaltene ist viel dichter, man kann davon eine weit gröfsere Menge in die Röhre bringen, als vom vorhergehenden. Es eignet sich vorzüglich gut für solche Stoffe, die wenig Sauerstoff enthalten, und wo die brennbaren Theilchen dicht mit vielen Theilchen des oxydirenden Körpers umgeben werden müssen. Das durch Salpetersäure erhaltene steht hinsichtlich der Dichtigkeit in der Mitte zwischen den beiden anderen. Bei Anwendung desselben fand ich bisweilen Spuren von Salpetersäure darin, die sich auf die Art offenbart, dafs das Quecksilber, worin man das Gas auffängt, auf der Stelle, wo die Gasblasen aufsteigen, ein gelindes schwarzes Anlaufen zeigt. Dieſs findet statt, wenn die Salpetersäure ein Salz mit einem Alkali oder einer Erde zur Base enthielt, und kann durch Anwendung vollkommen reiner Materialien vermieden werden. — Das schon einmal gebrauchte Kupferoxyd kann nicht, ohne vorhergegangene höhere Oxydation, ein zweites Mal angewandt werden, denn es wird ein Gemenge

Digitized by Google

aus Oxyd und Oxydul, das dann brennbare Stoffe unvollständiger oxydirt. Man erhält es am besten wieder durch Auflösen in Schwefelsäure und Fällen mit Alkali. Enthält das angewandte Kupferoxyd die geringste Spur von Schwefelsäure, so erhält man schweflichte Säure unter den Gasen.

Das Kupferoxyd hat grofse Neigung, hygroscopische Feuchtigkeit aufzunehmen, mehr als die meisten anderen Körper. Sie ist um so gröfser, je lockerer das Oxyd ist, und folglich am geringsten bei dem durch Glühen bereiteten Oxyde. Deshalb mufs es immer frisch vor dem Versuche geglüht, noch heifs abgewogen und mit dem organischen Stoff in einer sehr heifsen Reibschale vermischt werden. Auf diese Art kann man die Feuchtigkeit vermeiden, von der man gleichwohl immer eine Spur bekommt. Ich bin so nahe gekommen, dafs ich bei Anwendung von wasserstofffreien Materien bei dem Versuche nicht mehr als 1 Milligramm Feuchtigkeit bekam, wenn 30 bis 40 Grm. Kupferoxyd angewandt wurden. Die Beobachtung dieses Umstandes ist von der äufsersten Wichtigkeit. Ure hat vorgeschlagen, gewogenes Kupferoxyd sich mit Feuchtigkeit in der Luft sättigen zu lassen, es wieder zu wiegen und beim Versuche dann diese Feuchtigkeit abzuziehen. Aber dieser Ausweg ist unzureichend, weil die Feuchtigkeit des Oxyds mit dem Hygrometerstande veränderlich ist. Gay-Lussac pumpt die Luft aus der Röhre, in welcher das Gemenge schon abgewogen ist, aus, und läfst sie dann sich voll Luft saugen, die durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre geleitet wird. Dieſs wird mehrere Male wiederholt, während die Röhre mit kochendem Wasser umgeben ist, und hierdurch wird alle Feuchtigkeit ausgetrieben. Dieſs scheint auch erreicht werden zu können, wenn man, statt des Luftwechselns, concentrirte Schwefelsäure in das Vacuum stellt, mit welchem die Röhre in Gemeinschaft steht.

Nach Beendigung der Operation bleibt bei diesen Versuchen immer eine kleine Portion Gas in der zum Quecksilberapparate führenden Leitungsröhre, so wie in

Digitized by Google

der Verbrennungsröhre selbst, zurück. Um diesen unvermeidlichen Fehler so klein wie möglich zu machen, muſs die Verbrennungsröhre ganz nahe da, wo das reine Kupferoxyd endigt, ausgezogen werden, welches eine wenigstens $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Lage ausmachen muſs, damit beim Ausziehen die gemengte Masse nicht bis zur anfangenden Zersetzung erhitzt werde. Die zur Aufnahme des Wassers bestimmte Vorlage muſs, so wie die Röhre mit Chlorcalcium, sehr klein sein. Hierzu nimmt man geschmolzenes und zuvor mit Chlorwasserstoffsäure übersättigtes Chlorcalcium, das man als grobes Pulver in die Röhre füllt. Die in die Quecksilberwanne führende Gasleitungsröhre muſs eine gröbere Thermometerröhre sein; bei sorgfältiger Beobachtung alles dieses, wird der Verlust an rückständigem Gas sehr unbedeutend.

Auf folgende Art kann man ihn gleichwohl gänzlich vermeiden. Man vermischt einige Centigramm geschmolzenes chlorsaures Kali mit 3 bis 4 Mal so viel Kupferoxyd, und legt dieses Gemenge auf den Boden der Röhre; auf dasselbe legt man ein Zoll hoch reines Kupferoxyd, hierauf das Gemenge und zuletzt wieder $1\frac{1}{2}$ Zoll Kupferoxyd. Kommt man nun im Verlaufe der Operation endlich zu der Periode, wo die Gasentwickelung fast aufgehört hat, so setzt man eine andere Glocke über die Gasentwickelungs-Röhre, und indem die Hitze allmählich nach hinten zu geleitet wird, fängt das auf dem Boden liegende Salz an, Sauerstoffgas zu geben, das die vorne stehenden Gase austreibt, so daſs beim Aufhören der Gasentwickelung nur Sauerstoffgas im Apparate bleibt. Hat man eine nicht stickstoffhaltige Substanz in Untersuchung, so läſst man alles Gas sich in einer und derselben Glocke ansammeln, und bestimmt dessen Gehalt an Kohlensäure, je nach den Umständen, dem Gewichte oder dem Volum nach. Das nicht absorbirte ist dann ein Gemenge von Sauerstoffgas und atmosphärischer Luft. Hat man aber eine stickstoffhaltige Materie, so muſs man in der Mitte der Operation, oder wenn man glaubt, daſs das übergehende Gas von der, im Apparate zu Anfange des Versuches vorhanden gewesenen, atmosphärischen Luft frei

Digitized by Google

sei, eine besondere Portion vom Gase auffangen, wovon man die relativen Volume des Stickgases und Kohlensäuregases ausmittelt. Bestimmt man dann in den übrigen Gasportionen nur die Menge der Kohlensäure, so berechnet man die des Stickstoffs nach dem gefundenen Verhältnisse, denn dieſs muſs in allen Gasportionen proportional sein. Pelletier schlägt vor, die Masse in der Verbrennungsröhre in zwei gleiche Portionen zu theilen, dadurch daſs man zwischen beiden Glaspulver eine solche Strecke lang legt, daſs die eine Portion abgebrannt werden kann, ohne daſs eine Zersetzung der anderen anfängt. Von der ersten Portion fängt man nur das Wasser auf, und läſst das Gas weggehen. Von der letzten dagegen fängt man auch das Gas auf. Der Ableitungs-Apparat enthält dann dasselbe und gleichviel Gas, als zu Ende des Versuches darin zurückbleibt, und man hat keine andere atmosphärische Luft eingemengt, als die, welche die Zwischenräume des gemengten Pulvers in der Röhre erfüllte. Da es aber bei diesen Versuchen von der gröſsten Wichtigkeit ist, bei der Analyse stickstoffhaltiger Materien das Volum des entwickelten Stickgases, relativ zu dem des Kohlensäuregases, mit der äuſsersten Genauigkeit bestimmen zu können, und folglich auch die geringste Einmengung von Luft vermieden werden muſs, so hat Gay-Lussac folgende Methode in Anwendung gebracht. Die Röhre, durch welche man das Gas in den Quecksilberapparat leitet, wird von einer solchen Länge (z. B. 27 Dec. Zoll) genommen, daſs, wenn der Apparat luftleer gemacht wird, das Quecksilber darin aus der Wanne in die Höhe steigt, ohne bis an die Entwikkelungsröhre zu gelangen. An dem oberen Ende dieser Röhre hat man eine Seitenröhre angeschmolzen, welche, an ein Ventil befestigt, mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden kann, worauf man die Luft behutsam aus dem Apparate auspumpt, und das Ventil abschraubt *). Die Operation beginnt dann im luftleeren

*) Dieser wichtige Beitrag zu den Methoden für die Analyse organischer Stoffe ist sehr leicht zu bewerkstelligen. Ich habe ihn

Digitized by Google

Raume, und es kann sich in der Glocke kein anderes Gas ansammeln, als dasjenige, welches von der Probe herrührt. Man bekommt zwar nun einen kleinen Verlust durch das nach beendigtem Versuche in der Röhre zurückbleibende; dieſs wird aber durch einen anderen Versuch, der so eingerichtet ist, daſs der ganze Gehalt an Kohlensäuregas gemessen werden kann, corrigirt, aus welchem dann, wenn man die relativen Quantitäten des Kohlensäuregases und Stickgases sicher kennt, die ganze des Stickgas-Gehaltes berechnet wird.

Th. de Saussure hat zur Verbrennung organischer Stoffe eine andere Methode befolgt. Er vermischt die zu analysirende Substanz sehr genau mit dem 50fachen ihres Gewichts sehr reinem und zuvor geglühtem Quarzsand, und wiegt dann davon eine Menge ab, die 5 bis 6 Centigramm des zu analysirenden Stoffes enthält. Diese Masse wird in eine 6 Zoll lange und 1 Zoll weite Glasröhre, welche am einen Ende zugeschmolzen und in der Mitte im rechten Winkel gebogen ist, gebracht. An dem offenen Ende befindet sich ein luftdichter Hahn von Eisen. Nach Einbringung der Substanz in die Röhre, läſst er sie bis auf den Boden fallen, pumpt die Luft dann aus und füllt die Röhre mit Sauerstoffgas, was noch einmal wiederholt wird, um alle atmosphär. Luft herauszubringen. Nach genauer Beobachtung des Barometer- und Thermometerstandes, wird der Hahn zugedreht und die Röhre so gestellt, daſs

mit Erfolg auf folgende Art ausgeführt. Die am oberen Schenkel der langen Ableitungsröhre angebrachte Seitenröhre wird in der Mitte, in einiger Entfernung von ersterer, zu einem sehr geringen Durchmesser ausgezogen. Das freie Ende wird mit einer gut angebundenen Cautschuckröhre versehen, die mit ihrer anderen Oeffnung an eine, vom Recipienten der Luftpumpe kommende Röhre gebunden wird. Hierauf wird die Luft ausgepumpt, und sobald man gesehen hat, daſs der Apparat dicht hält, und das Quecksilber innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde seinen Standpunkt in der langen Röhre nicht verändert hat, wird das ausgezogene Stück der Seitenröhre mittelst der Flamme einer Spirituslampe zugeschmolzen und abgezogen, worauf die Luftpumpe hinweggenommen werden kann, und man sich nun nicht mehr auf ein vielleicht unsicheres Ventil zu verlassen braucht, oder durch einen unnöthig zusammengesetzten Apparat während des Glühens der Röhre gehindert ist.

Digitized by Google

der unten zugeschmolzene Schenkel horizontal liegt; dann wird das Pulver durch gelindes Schütteln in eine möglichst dünne Lage ausgebreitet. Hierauf wird es mittelst einer Spirituslampe von Punkt zu Punkt erhitzt, so dafs der organische Stoff im Sauerstoffgase verbrennt. Wird etwas halb verbranntes an kälteren Punkten der Röhre condensirt, so werden diese wiederum erhitzt, bis alles verbrannt ist. Nach dem Erkalten der Röhre, wird sie unter Quecksilber geöffnet und das Volum des darin befindlichen Gases bestimmt; hierauf wird es in ein schickliches Gefäfs gelassen und analysirt. Die Röhre wird hierauf mit 30 Gramm Wasser ausgespühlt, und dieses dann über ungelöschtem Kalk destillirt, um zu finden, ob es Ammoniak enthalte.

Diese analytische Methode ist indessen nicht ganz so sicher wie die vorhergehenden, sowohl wegen der Schwierigkeit, Alles vollständig zu verbrennen, als auch deshalb, weil die Quantität von gebildetem Wasser nur durch Rechnung aus dem Verlust bestimmt wird. Wenn man bisweilen eine Substanz zu analysiren hat, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff ohne Sauerstoff besteht, so kann diese Methode grofse Genauigkeit geben, weil das beim Versuche verschwindende Gas doppelt so viel Wasserstoffgas entspricht, und wird dann das Volum des Kohlensäuregases bestimmt, so erhält man die relativen Volume der beiden Bestandtheile, wobei man nicht einmal den zu analysirenden Stoff zu wiegen braucht. Dagegen mufs man sich bei der Volum-Bestimmung der Gase erinnern, dafs sie sich im höchsten Grade von Feuchtigkeit befinden, und mufs einen Abzug für das Wassergas machen, nach seiner Expansion für die Temperatur, wobei das Gas gemessen wird. Auch hat de Saussure diesen Apparat meistens zur Analyse flüchtiger und fetter Oele, in denen sich theils kein, theils sehr wenig Sauerstoff findet, angewendet.

Um bei der von mir oben beschriebenen analytischen Methode ein einigermafsen zuverlässiges Resultat zu erlangen, ist keine besonders grofse Geschicklichkeit des

Digitized by Google

Operators erforderlich. Dieſs hat viele Chemiker unserer Zeit veranlaſst, eine Menge Analysen organischer Stoffe vorzunehmen und bekannt zu machen, deren Zuverlässigkeit im Uebrigen durch keine Controlle erwiesen werden. Es giebt kein analytisches Resultat, das nicht einer Formel entsprechen könnte, zumal wenn man die Anzahl der Atome multiplicirt. Gerade deshalb glaube ich es hier von Neuem der Aufmerksamkeit meiner Leser einschärfen zu müssen, daſs die Hauptsache bei diesen Analysen ist, daſs man den Stoff, welchen man untersucht, genau von allen anderen organischen Stoffen trenne, und daſs man hernach seine Sättigungscapacität bestimme. Ein jedes aufgeführte analytische Resultat, das nicht von genauen Untersuchungen über die Reinheit des Stoffes und über Bestimmung seiner Sättigungscapacität begleitet ist, verdient kein Vertrauen, und hat es dessen ungeachtet der Untersuchende versucht, nach seinem Resultate die relative Menge der Atome zu berechnen, so beweist dieſs, daſs er nicht eingesehen hat, was zur Gewinnung eines zuverlässigen Resultates erfordert wird. Es steht der Wissenschaft eine Periode bevor, in welcher Chemiker mit beschränkten Kräften, aber mit lebhafter Begierde nach Entdeckungen und Berühmtheit, die chemischen Proportionen miſsbrauchen, die Resultate von schlecht angestellten Analysen nach wahrscheinlichen Formeln einrichten, und, besonders die organische Chemie, mit falschen Angaben anfüllen werden. Früher oder später wird man indessen, allgemeiner als jetzt, die Schwierigkeit dieser beim ersten Anblick so leicht aussehenden Untersuchungen einsehen, und dieselbe Begierde nach Berühmtheit, welche jetzt unrichtige Resultate erzeugt, wird dann, durch die Furcht vor Offenbarung leicht zu vermeidender Miſsgriffe, von Arbeiten abhalten, deren richtiger Ausführung man sich nicht gewachsen zu sein fühlt.

Die organischen Körper zerfallen in zwei wohl unterschiedene Klassen, in Pflanzen und Thiere, welche

Digitized by Google

in ihren am wenigsten ausgebildeten Individuen allmählich von der einen Klasse, oder, wie man es ehemals nannte, von dem einen Reiche zu dem anderen übergehen. Ich werde das Hauptsächlichste von dem, was uns die Chemie von einer jeden derselben für sich gelehrt hat, anführen, und werde dabei zuerst von den Pflanzen reden.

Digitized by Google

Pflanzen-Chemie.

Die Kenntniſs von dem Baue der lebenden Körper, von dem Zusammenhange und den Verrichtungen ihrer verschieden beschaffenen Theile, wird Physiologie genannt. Diese Wissenschaft begreift also das Mechanische im Bau und das Chemische in der Zusammensetzung der Theile und in den Prozessen. Unglücklicherweise sind uns indessen die letzteren so verschlossen, daſs uns die Chemie nur gar zu wenig über das zu sagen hat, was im lebenden Körper vorgeht. Es ist einleuchtend, daſs sich diese Kenntniſs nothwendig auf eine vorhergehende Bekanntschaft mit dem Baue gründen müsse. Je mehr sich die Lebenskraft solcher Prozesse bedient, die denen der unorganischen Natur gleich kommen, und je weniger sie sich durch Thätigkeit und Selbstständigkeit ausdrückt, um so verwickelter, undeutlicher ist der Bau, und um so schwieriger sind die Zwecke der einzelnen Theile zu erforschen. Deshalb ist auch noch, aller Bemühungen ungeachtet, unser Wissen von der Anatomie der Pflanzen in seiner Kindheit, und ihre Physiologie weit hinter der der Thiere, von der wir wiederum am meisten bei den ausgebildetsten Thierklassen wissen. Bei diesen hat sich die Lebenskraft in zwei Mittelpunkten, im Gehirn und im Herzen, concentrirt, auf welchen das individuelle Leben eines jeden einzelnen Theiles entschieden beruht. Das Aufhören der Gemeinschaft mit denselben vernichtet in wenigen Augenblicken in dem getrennten Theile alles Leben. Diese Wirkung auf Abstand erforderte deutlicher ausgebildete Formen, die leichter zu verfolgen, und hinsichtlich ihres Endzweckes zu bestimmen waren. Bei den Pflanzen dagegen finden sich keine solche Mittelpunkte der Lebenskraft; ein jeder einzelne Theil enthält die Bedin-

Digitized by Google

dingungen zur Fortdauer des Lebens, und es war unmöglich, ein eigenes Organ zu finden, das für das Bestehen des Ganzen wesentlicher gewesen wäre, als ein anderes. Die Wurzel, von ihrem Stamme getrennt, treibt einen neuen Stamm; ein abgeschnittener Stamm, ein Ast schlägt oft neue Wurzeln und wird zur neuen Pflanze; ein abgeschnittener Zweig, eine abgebrochene Blume, ein Blatt, fahren eine gewisse Zeit lang zu leben fort, wenn sie Wasser einsaugen können. Wenn auch mehrere von diesen, nach der Trennung von der Hauptpflanze, nicht mehr das produciren, was sie im Zusammenhange mit ihr producirt haben würden, so fährt gleichwohl das Leben fort. Diese allgemeinere Vertheilung der Lebenskraft hat hauptsächlich dazu beigetragen, uns ihren Hauptsitz in den Pflanzen und die mechanischen Prozesse verborgen zu halten, welche einen Theil der Lebenserscheinungen ausmachen. Man hat wohl gefunden, dafs sich Flüssigkeiten in den Pflanzen bewegen, dafs diese Bewegung in gewissen Jahreszeiten viel lebhafter ist, als in anderen, und dafs sie von unten nach oben geht; ob sie aber von oben wieder abwärts gehe, weifs man nicht mit gleicher Gewifsheit. Die Pflanzen-Physiologen sind nicht einig über die Bestimmung der inneren, durch Dissection bloßgelegten Theile der Pflanzen, und sogar oft verschiedener Meinung über ihre wahre Form. Wenn bei den Thieren ein jedes einzelne Product ein eigenes Organ für seine Bereitung hat, so finden sich keine solche, oder richtiger gesagt, so hat man noch keine solche in den Pflanzen entdeckt, und es hat den Anschein, als ob Zukker, Gummi, Harz, Stärke, Oele u. a., bisweilen mit einander in der ganzen Pflanze, bisweilen mit einander in einem gewissen Theile derselben, gebildet würden. Mit einem Wort, der Bau der Pflanzen ist so verwickelt, dafs die scharfsinnigen, noch in den letzteren Zeiten von ausgezeichneten Männern, wie Knight, Rudolphi, Link, Mirbel u. a., angestellten Forschungen, die Physiologie der Pflanzen nicht in einem solchen Grade aufklären konnten, dafs es nur einigermafsen mit dem, was

Digitized by Google

wir von der Physiologie der Thiere wissen, verglichen werden könnte.

Ich werde nun anführen, was wir von den chemischen Erscheinungen, welche zwischen lebenden Pflanzen und den damit in Berührung kommenden chemischen Reagentien vorgehen, wissen, so weit als diese Erscheinungen bis jetzt ausgemittelt worden sind.

Keimen. *(Germinatio.)*

Linné stellte zuerst als einen, von Ausnahmen freien, Satz auf, dafs alles Lebende durch Saamen oder Eier fortgepflanzt werde, dafs nichts Organisches entstehe, ohne Product von seines Gleichen zu sein, und dafs folglich nichts Neues zu der einmal hervorgebrachten Schaar organischer Körper hinzukommen könne. Die Richtigkeit dieses Satzes steht mit unserer Erfahrung auf eine entscheidende Art in Uebereinstimmung, in dem Grade, als die organischen Körper deutlich ausgebildet sind; aber in denjenigen Klassen der Thiere und Pflanzen, wo die Erscheinungen der Lebenskraft weniger unabhängig sind von den ursprünglichen Eigenschaften der unorganischen Elemente, ist dieſs nicht immer gleich deutlich, und man hat vermuthet, dafs darin eine Menge ungleicher organischer Körper ohne Saamen, durch Zerstörung anderer organischer Materien, entstehen könnten, wie z. B. Schimmel, Schwamm u. a. m. Diese Production hat den Namen *Generatio aequivoca* bekommen, und es ist gewifs, dafs es oft absolut unmöglich ist, einzusehen, wie mehrere von diesen durch andere Individuen von derselben Art hervorgebracht worden seien. Eine Menge organischer Materien, worin das Leben verlöscht ist, erzeugen, mit Wasser übergossen, in diesem kleine, mit Bewegung begabte Körper, die man nur mit stark vergröſserndem Microscope entdecken kann, und die eine Zeit lang sich zu bewegen fortfahren, worauf sie zu sterben scheinen und bisweilen durch andere ersetzt werden. Man hat sie

Digitized by Google

Infusionsthierchen *(Infusoria)* genannt. Ihre Bildung scheint, was sie auch sein mögen, nicht eine Succession von gleichartigen Individuen sein zu können, so dafs es uns wirklich nicht allein unbekannt, sondern auch zweifelhaft ist, ob der Linné'sche Satz auch in den am wenigsten ausgebildeten Klassen organischer Körper wahr sei. Ein scharfsinniger Naturforscher, Hornschuh, hat die Vermuthung angeregt, und sie selbst wahrscheinlich gemacht, dafs das *primum germen* von einem dieser weniger ausgebildeten organischen Körper, es möge übrigens ein Saamen oder ein von einem lebenden Individuum abgesonderter Theil sein, sich ungleich nach den verschiedenen Umständen entwickele, die während dessen darauf Einfluſs haben, z. B. je nachdem es im Wasser oder in der Luft, und auf Kosten ungleicher Pflanzen- oder Thierstoffe vegetirt, und dabei andere Formen und andere Lebenserscheinungen hervorbringe; so dafs in diesen niederen Klassen, wo die Lebenskraft weniger selbstständig wirkt, die ungleiche Materie, auf deren Kosten das Leben unterhalten wird, wesentlich an der Bestimmung der Beschaffenheit des anwachsenden organischen Körpers Theil nehme. Diese Idee hat groſse Wahrscheinlichkeit für sich, und wird durch eine sehr interessante, zuerst von v. Humboldt beobachtete Thatsache unterstützt, dafs nämlich Pflanzen von einer vollkommneren Ausbildung, welche in Gruben, wo sie nicht vom Lichte getroffen werden, ausschlagen, eine ungefärbte und der Form nach durchaus nicht wieder erkennbare Pflanze hervorbringen, welche, wieder an's Tageslicht gebracht, zerstört wird und stirbt, worauf aber aus derselben, durch den Einfluſs des Lichtes, von der Wurzel aus eine neue und richtig beschaffene Pflanze auftreibt.

Aber wir wollen die Entscheidung dieser Wahrscheinlichkeiten einer künftig mehr erweiterten Erfahrung überlassen, und zur Beschreibung der Erscheinungen des Keimens zurückkehren. — Die Saamen der Pflanzen gleichen darin den Eiern der Vögel, dafs sie einen kleinen Punkt enthalten, von dem aus alle Erscheinungen von Leben

Digitized by Google

beginnen, und der von einer vegetabilischen, mehr oder weniger voluminösen Masse umgeben ist, die zum Material für die Entwickelung des lebenden Punktes bestimmt ist; auch sind sie von einer meistens dreifachen Haut zur Beschützung des Inneren umgeben.

Jeder Saamen hat aufserdem ein Zeichen von seinem Zusammenhange mit der Mutterpflanze während ihres Wachsthums. Dieses Zeichen entspricht dem Nabel der Thiere, und hat daher bald den Namen Umbilicus, bald Cicatrix erhalten. Der lebende Punkt im Saamen hat zwei Theile, der eine bestimmt zur Wurzel, Radicula, der andere zu der über der Erde sich befindenden Pflanze, Plumula. Dieselben können mitunter an gröfseren Saamen unterschieden werden, wie z. B. an Bohnen, an denen sich der Bau des Saamens am leichtesten studiren läfst; bisweilen aber sieht man sie erst nach schon begonnenem Keimen ordentlich getrennt. Die zur ersten Nahrung der anfangenden Pflanze bestimmte organische Materie ist oft in mehrere Räume vertheilt, die während des Keimens getrennt werden. Diese nennt man dann Cotyledonen. Die Grasarten haben nur ein Cotyledon, die meisten Pflanzen haben zwei, aber einige, wie z. B. die Gartenkresse, haben bis zu sechs.

Damit die Erscheinungen von Lebensthätigkeit im *primum germen* beginnen, müssen unumgänglich drei Bedingungen erfüllt werden: 1) der Saamen mufs Gelegenheit haben, aus einer feuchten Umgebung eine gewisse Menge Wassers einzusaugen; 2) die Temperatur mufs über 0° gehen, weil, wo das Wasser in fester Form ist, keine Erscheinungen von Leben möglich sind; sie darf aber auch nicht $+30°$ übersteigen, weil das anfangende Leben des Saamens von einer höheren Wärme getödtet wird; und 3) mufs der Saamen mit der Luft in Berührung sein. Es schwillt dabei der Saamen allmählich auf, die Cotyledonen trennen sich, es bildet sich die Wurzel aus, dringt in die Erde, die Plumula zeigt Spuren der ersten Blätter, strebt nach dem Lichte, treibt die Cotyledonen mit sich über die Erde, welche sich dann in das,

Digitized by Google

was wir Herzblätter nennen, verwandeln, und, nach der Ausbildung der ordentlichen Blätter, verwelken und abfallen.

Was wir von dem inneren Verlaufe hierbei kennen, ist Folgendes. Der Saamen hat in seiner Bedeckung Kanäle, welche sich durch Haarröhrchenkraft mit Wasser füllen, womit alsdann, durch Mittheilung zu dem Inneren, der ganze Saamen aufschwillt. Alle Saamen schwellen früher oder später im Wasser auf, aber nur Saamen von Wasserpflanzen können, in Wasser gesenkt, keimen. Der Saamen der Landpflanzen darf nur von einem feuchten Körper umgeben sein, welcher nicht verhindert, dafs zu gleicher Zeit die Luft damit in Berührung komme. Ihre gewöhnlichste Umgebung ist die Erde, deren Feuchtigkeit der Saamen einsaugt, aber Erde ist keine nothwendige Bedingung zum Keimen; es geht eben so gut vor sich z. B. in feuchtem Löschpapier, auf einem feuchten Brett; kurz die feste Umgebung hat keinen anderen Einfluſs auf das Keimen, als dafs sie jene drei Hauptbedingungen verhindert oder zuläſst. Alle anderen Ursachen des Fortfahrens desselben liegen in dem Saamen selbst. — Indem das Wasser die organische Materie in den Cotyledonen durchtränkt, wird darin ein eigener chemischer Prozefs erregt, der von Wärme-Entwickelung begleitet ist, und in der Bereitung der Nahrungsmittel für das beginnende Leben zu bestehen scheint. Die Producte von diesem Prozesse sind vermuthlich nach der ungleichen Beschaffenheit der Materien in den Cotyledonen veränderlich. Wir wissen darüber nur etwas bei den stärkehaltigen Saamen der Gräser, wo sich die Stärke allmählich zu derselben Art von Zucker verwandelt, in welche wir sie mit Hülfe der Säuren künstlich verwandeln können; und dieser Zucker verschwindet dann während des Keimens und läſst eine gummiartige Substanz zurück, so dafs sich die Materie in den Cotyledonen mit jedem Tage verändert, während die Radicala und die Plumula auf ihre Kosten an Gröſse zunehmen.

Ob das Wasser dabei noch etwas anderes als die Ver-

Digitized by Google

wandlung der festen Stoffe des Saamens in Auflösungen und dadurch den Zustand, wirksam zu werden, bewirkt, ob sich z. B. die Pflanze mit seinen Bestandtheilen vereinigt und dieselben, aus der binären Verbindung im Wasser, in ternäre Verbindungen versetzt, ist unbekannt; aber letzteres ist, nach dem, was ich später erwähnen werde, unwahrscheinlich.

Saamen, welche in atmosphärischer Luft keimen, verändern nicht in einem bestimmbaren Grade das Volum dieser Luft; dagegen aber verändern sie ihre Beschaffenheit, ganz auf dieselbe Art, wie sie z. B. durch das Athmen der Thiere verändert wird, so dafs ein Theil ihres Sauerstoffgases in Kohlensäuregas verwandelt wird, wobei es bekanntlich sein Volum nicht verändert. Folglich vermindert sich während des Keimens unaufhörlich der ursprüngliche Kohlenstoffgehalt des Saamens, während der Sauerstoff- und Wasserstoff-Gehalt der Bestandtheile unvermindert in das sich entwickelnde Germen einzugehen scheint. Diese Ausscheidung von Kohlenstoff, welche die Gegenwart des freien Sauerstoffs in dem umgebenden Medium erfordert, scheint eine wesentliche Grundbedingung für alle Lebenserscheinungen in allen Klassen organischer Wesen zu sein. Mit ihrer Unterdrückung wird auch alle Fortdauer von Leben verhindert; wird daher die den keimenden Saamen umgebende Luft bis zu einem gewissen Grade ihres Gehaltes an Sauerstoffgas beraubt, oder mit viel Kohlensäuregas vermischt, so hört das begonnene Keimen auf und der Saamen stirbt.

Versucht man, bei Beobachtung aller im Uebrigen dem Keimen günstigen Umstände, den Saamen im luftleeren Raume, in Wasserstoffgas, Stickgas, Kohlensäuregas u. s. w. keimen zu lassen, so tritt kein Zeichen von Leben ein, sondern die aufgequollenen Saamen fangen zuletzt an andere Prozesse zu erleiden, wobei sie zerstört werden und alles Leben verlischt. Dagegen keimen sie sehr gut in Sauerstoffgas, und durch v. Humboldt's Versuche hat man gefunden, dafs sehr alte Saamen, welche auf gewöhnliche Weise durchaus nicht keimen wollen,

Digitized by Google

zum Keimen gebracht werden konnten, als sie mit einer schwachen Auflösung von Chlor in Wasser benetzt wurden, durch dessen oxydirende Eigenschaft die Ausscheidung von Kohlenstoff bewirkt wurde, die auf gewöhnlichem Wege nicht vor sich gehen wollte. Diese Ausscheidung von Kohlenstoff macht, dafs das kleine erste Product des Keimens weniger feste Materien enthält, als der Saamen. Th. de Saussure trocknete und wog Erbsen, liefs sie hierauf in Wasser keimen und trocknete dann nach 3 Tagen die gekeimte Saat; er fand nun, dafs sie $4\frac{2}{5}$ Procent an Gewicht verloren hatten, wovon nicht völlig 1 Procent von der Luft aufgenommener Kohlenstoff war. Die übrigen $3\frac{3}{5}$ Procent, welche de Saussure für während des Keimens gebildetes Wasser ansah, war vermuthlich der Unterschied im Wassergehalt zwischen den trocknen Erbsen vor dem Keimen, die nicht ohne Zerstörung des Lebens vollkommen ausgetrocknet werden konnten, und zwischen der durch das Trocknen getödteten Saat.

Der unmittelbare Einfluss der Sonnenstrahlen ist dem Keimen nachtheilig. Ueberall finden wir in der Natur, dafs die ersten Lebenserscheinungen organischer Wesen im Dunkeln ihren Anfang nehmen, und dafs sie erst nach einer gewissen Entwickelung den Einfluss des Lichtes suchen und bedürfen. Auch haben diefs die Versuche bestätigt. Saamen, unter übrigens günstigen Umständen, dem unmittelbaren Einfluss der Sonnenstrahlen ausgesetzt, sterben ohne zu keimen. Dem zerstreuten Lichte ausgesetzt, keimen sie zwar, aber bedeutend langsamer als die, welche, unter übrigens gleichen Umständen, im Dunkeln gelassen werden. De Saussure hat aus seinen Versuchen geschlossen, dafs die Ursache hiervon in der wärmeerregenden Kraft der Sonnenstrahlen liege, weil, wenn das Sonnenlicht durch Media geht, welche einen grofsen Theil der wärmenden Strahlen zurückhalten, sein Einfluss in demselben Verhältnisse weniger schädlich ist. In diesem Falle gleicht die Wirkung der Sonnenstrahlen auf Saamen, der bleichenden Wirkung, welche sie auf Pflan-

Digitized by Google

zenfarben ausüben, die in wenigen Augenblicken mit einer gewissen höheren Temperatur, welcher man den gefärbten Körper aussetzt, nachgeahmt werden kann. Wärme, bis zu einem gewissen Grade, befördert sonst das Keimen, so wie sie alle Lebensprozesse beschleunigt. Dieselben Saamen keimen bedeutend schneller in warmen Klimaten, oder in einer künstlich erwärmten Erde, als in kälteren Klimaten und ohne fremde Erwärmung.

Die in den Cotyledonen bereiteten Nahrungsmittel werden von der Radicula aufgenommen, von der kleine Gefäfse ausgehen und sich in jenen verlieren. Dagegen aber findet sich keine Gemeinschaft zwischen jenen und der Plumula, welche folglich von der ersten Lebensperiode an alle ihre Nahrung durch die Wurzel aufnimmt.

Bei dieser Ausbildung der Pflanze verdient ein Umstand alle Aufmerksamkeit, dafs sich nämlich die Wurzel immer nach unten, und die Plumula nach oben entwickelt. Obgleich diefs wohl ebenfalls, wie alle andere Erscheinungen des Lebens, auf den eigenen Wirkungen der Lebenskraft beruht, so suchte man doch ausfindig zu machen, durch welchen Umstand diefs hauptsächlich bedingt werde; denn bestünde diese Erscheinung blofs darin, dafs die Pflanze und die Wurzel nach entgegengesetzten Richtungen gingen, so müfste die Ursache nur in der Organisation der Pflanze gesucht werden; da sie aber dabei ihre Wurzel mehr oder weniger gerade nach dem Mittelpunkte der Erde, und ihren Stamm nach der entgegengesetzten Seite führt, so hat auch ohne Zweifel der Einfluss allgemeiner Kräfte Theil daran. Man sah, dafs z. B. ein Baum, welcher auf der obersten Fläche einer alten Mauer aufgewachsen war, hier bald nicht mehr Nahrungsstoff genug fand, und eine Wurzel nach und nach gerade von oben herunter sandte. Während dessen blieb der Baum im Wachsen stehen, die Wurzel nahm an Länge und Dicke zu, bis sie nach Verlauf von mehreren Jahren zur Erde gelangte, sich darin verästelte, und dem Baume neue Nahrung und frischen Zuwachs gab. Um auszumitteln, ob die Gravitation an diesen Erscheinungen Theil habe, ver-

Digitized by Google

suchte Knight, Bohnen keimen zu lassen, die an einem horizontalen, durch ein Wasserrad in Bewegung gesetzten, Rade befestigt waren. Die Bohnen wurden mit hinlänglichem Wasser versehen, sie keimten und schlugen aus. In diesem Zustande wirkte die Centrifugalkraft auf dieselben durchaus so wie die Gravitation auf die in Ruhe befindlichen Saamen, und er fand dabei, dafs die Wurzel der Richtung der Centrifugalkraft folgte und nach aufsen ging, während die Kronen der Pflanzen die entgegengesetzte befolgten und zuletzt im Mittelpunkte des Rades zusammenkamen. Als sich das Rad bei einem anderen Versuche mit einer geringeren Geschwindigkeit bewegte, so wurde der Einfluſs der Gravitation nicht überwunden, sondern die Pflanze nahm dann ihre Richtung in einem Mittel zwischen der Wirkung der Gravitation und der der Centrifugalkraft, so dafs die Wurzel nach aufsen und unten, und der Stengel nach innen und oben ging.

Duhamel legte keimende Bohnen und Kastanien in Röhren von passendem Durchmesser, umgab sie darin mit Erde und hing sie verkehrt, d. h. mit der Wurzel nach oben und der Plumula nach unten, auf. Da die Plumula keinen Weg fand, zu Tage zu kommen, so rollten sich beide, Radicula und Plumula, spiralförmig um den Saamen auf.

Sobald die Cotyledonen zu Tage kommen, nehmen sie die Gestalt von Blättern an, die Herzblätter; die Wurzel nährt sich nun aus der Erde, und die Herzblätter verrichten dann, in Berührung mit der Luft, die Functionen der noch unvollkommen entwickelten, eigentlichen Blätter, bis sich die letzteren hinlänglich ausgebildet haben, wo dann die Herzblätter verwelken und abfallen. Werden sie sehr vor der Zeit weggenommen, so stirbt die schon entstandene Pflanze, und werden sie näher an der Periode, wo sie von selbst abfallen, weggenommen, so bleibt sie zwar am Leben, aber ihre Ausbildung wird sehr bedeutend verzögert.

Digitized by Google

Das Wachsen und die Erscheinungen der Wirkungen der Pflanze auf Erde, Wasser und Luft.

Ehe die Cotyledonen die Gestalt von Blättern angenommen haben, wächst vorzüglich die Wurzel; so wie sie aber in der Luft eine grüne Farbe bekommen haben, fängt auch die Plumula sich lebhafter zu entwickeln an. Die Ausbildungsperiode der Pflanzen ist im Uebrigen ein für Jeden so bekannter Gegenstand der Erfahrung, dafs jede Beschreibung davon überflüssig wäre. Ich brauche nur zu erwähnen, dafs diejenigen Theile, welche sich sowohl im Stamme als in der Wurzel ausbilden, sind: Im Innersten ein häutiges Gewebe, bei ungleichen Pflanzen von verschiedenem Umfang, welches den Namen Mark *(Medulla)* erhalten hat, und dessen Bestimmung man nicht kennt. Es scheint hauptsächlich bei der noch jungen Pflanze ein wirksames Organ zu sein, weil es mit der Zeit ohne Nachtheil für das Leben der Pflanze zerstört wird, und es oft künstlich ausgetrieben worden ist, ohne dafs dadurch nachtheilige Folgen für das Gewächs einzutreffen schienen. Auf das Mark folgt der holzige Theil, das Holz *(Lignum)*, welches bei ungleichen Gewächsen von ungleicher mechanischer und chemischer Beschaffenheit ist, wie z. B. die biegsame Faser des Leins und der harte, schwere Buxbaum. Dieser Theil ist in seinem lebenden Zustande mit einer unzähligen Menge longitudineller, mehr oder weniger regelmäfsig ausgebildeter Röhren durchzogen, und ist im Ganzen eine poröse, beständig mit Flüssigkeiten erfüllte Masse. Ueber dem Holze liegt eine weiche und feuchte, mit Gefäfsen und Flüssigkeiten erfüllte Haut, welche den Namen Splint *(Alburnum)* erhalten hat, und zu äufserst über dieser ist die Pflanze mit einer mehr oder weniger dicken Bedeckung, der Rinde *(Cortex)* umgeben. Dieselbe ist vorhanden, um vor äufserer Beschädigung und vor Einwirkung von Luft und Wasser zu schützen, und zugleich oft, um die Ausdünstung der Flüssigkeiten von innen zu

Digitized by Google

verhindern. — Bei den Bäumen und Sträuchern, welche nur die Blätter jährlich wechseln, deren holziger Stamm mit seinen Aesten und Zweigen sich aber erhält, vermehrt sich das Holz beständig auf der Oberfläche auf die Weise, dafs der Splint, nachdem er im Frühling und Anfang des Sommers seine vegetabilischen Verrichtungen gethan hat, allmählich in Holz übergeht, während sich auf der inneren Seite der Rinde neuer Splint bildet; dadurch entstehen bei gewissen Holzarten, z. B. den Tannen und Fichten, sehr sichtbare concentrische Ringe, welche Jahrringe genannt werden, und deren Anzahl gewöhnlich ziemlich sicher das Alter des Baumes anzeigt, während ihre ungleiche Breite und ihre ungleichen Abstände unter einander zeigen, in welchem Grade die verschiedenen Jahre für die Vegetation günstig waren. Obgleich die innere Rinde voller Säfte ist und beständig mit dem Baume wächst, so ist diefs doch nicht in demselben Grade mit der äufseren der Fall, die nach und nach zu einer trockenen und todten Umgebung wird, und mit der Zeit berstet, in dem Maafse nämlich, als sie zur Umschliefsung des beständig dicker werdenden Stammes zu enge wird.

Sowohl der Stamm als die Wurzel breiten sich in Aeste aus, welche im Allgemeinen bei Bäumen und Sträuchern unregelmäfsig sind, so dafs sich ihre Vertheilung bei den verschiedenen Individuen nie einander ähnlich ist. Diese Vertheilung der Aeste über der Erde hängt von zufälligen, nicht so leicht aufzufindenden Ursachen ab. Die Verästelung der Wurzel dagegen beruht auf dem Zutritt der Nahrung in der Erde. Wo diese häufig vorhanden ist, verästelt sich die Wurzel innerhalb eines kleinen Umkreises in kleinen Abtheilungen; wo sie sparsam ist, schiefst sie länger aus und geht durch gröfsere Erdmassen, um aus der Entfernung aufsammeln zu können, was ihr in der Nähe fehlt.

Das Ende eines jeden Zweiges und eines jeden Stammes ist aus im Auswachsen befindlichen Theilen und nach für das Jahr beendigter Vegetation aus einer Knospe gebildet, die bei der nächsten Frühlingssonne auswächst, und

Digitized by Google

Blätter oder Laub, und an einigen Stellen Blüthen und Früchte bildet. Die Blätter schiefsen, nach der übereinstimmenden Meinung der Pflanzenanatomen, aus dem Splinte, mit dessen Gefäfsen sie in Gemeinschaft stehen, und bei dessen endlicher Verwandlung in Holz sie abfallen, hervor.

Die Pflanzen nehmen das Material zu ihrem Wachsthum aus der Erde und der Luft, welche beide für sie gleich unentbehrlich sind. Zu Anfange des Frühlings, ehe noch grüne Theile der Gewächse gebildet sind, schöpfen sie ihre Nahrung nur aus der Erde durch die Wurzel. Selbst der erdartige Theil des Marks scheint dabei keinen anderen als nur einen mechanischen Einfluſs auf die Pflanze zu äufsern; die in der Erde befindlichen allmählich verwesenden Pflanzen-Ueberreste des vorigen Jahres bilden das Nahrungsmittel, welches dann von den Wurzeln aufgenommen wird. Aber ohne Wasser geht keine Vegetation vor sich, die Erde mufs daher beständig feucht sein, wenn die Pflanzenwurzeln etwas daraus sollen aufnehmen können. Diese Feuchtigkeit löst da kleine Mengen der in der Erde befindlichen auflöslichen Stoffe auf, welche von der Wurzel aufgesogen und durch dieselbe in den über der Erde befindlichen Theil des Baumes oder Gewächses hinaufgeführt werden. Wie das Mechanische dieser Einsaugung vor sich geht, ist schwer zu sagen. Die Wurzel hat keine andere sichtbare Oeffnungen, als ihre Porosität, gleich wie alle Pflanzenmaterien. Schneidet man die äufserste Spitze einer Wurzel ab, so verlängert sie sich nicht mehr, sondern es nehmen statt dessen die Seitenäste zu, zum Beweis, dafs das Ende einer jeden Wurzelfaser einen für einen gewissen Endzweck eingerichteten Bau habe, welche Bestimmung nicht mehr von der neuen Endfläche erfüllt wird, die abstirbt und zusammentrocknet. Man hat sich das Einsaugungsvermögen der Wurzel aus der Haarröhrchenkraft poröser Körper, d. h. durch die Kraft erklärt, wodurch eine sehr feine Glas- oder sogenannte Haar-Röhre, in eine Flüssigkeit gestellt, diese Flüssigkeit weit über ihren äufseren Stand

Digitized by Google

in die Röhre hinaufzieht. Diese Kraft mag wohl hierbei mitwirkend sein, aber allein kann sie nicht dieses Einsaugungsvermögen ausmachen; denn mit derselben starken Kraft, womit die Haarröhrchen Flüssigkeiten einsaugen, halten sie dieselben auch zurück; aber die Wurzel giebt sie beständig wieder auf eine solche Weise ab, daſs sie in den Gewächsen hinauf getrieben und bis in die äuſsersten Theile derselben fortgetrieben werden. — Nur aufgelöste Stoffe können auf diese Weise in die Pflanzen gebracht werden. Gewissen Auflösungen ausgesetzt, absorbiren die Wurzeln die in denselben aufgelösten Körper in einem anderen Verhältnisse zum Wasser, als worin sie in der Auflösung enthalten sind, besitzen aber gleichwohl nicht das Vermögen, vorzugsweise die für die Pflanze brauchbaren Stoffe aufzunehmen, sondern es ist sehr häufig der Fall, daſs die schädlichsten in gröſserer Quantität aufgenommen werden. Pflanzen, welche mit gefärbtem Wasser, mit Dinte und dergl. begossen werden, saugen die Farbe mit dem Wasser auf, und man kann so nach einigen Tagen durch Dissection der Pflanze das Aufsteigen der Flüssigkeit verfolgen. Gewisse, in dem zum Begieſsen der Pflanzen dienenden Wasser aufgelöste Stoffe unterhalten das Pflanzenleben sehr gut, andere zerstören es gänzlich. Wir besitzen hierüber recht interessante Versuche von de Saussure. Er lieſs mit ihren Wurzeln versehene Stöcke von Polygonum persicaria und von Bidens cannabina in Auflösungen von folgenden Stoffen wachsen: Chlorkalium, Kochsalz, salpetersaurer Kalkerde, schwefelsaurem Natron (verwittertem), Salmiak, essigsaurer Kalkerde, schwefelsaurem Kupferoxyd, Zucker, arabischem Gummi, Dammerde-Extract. Jede dieser Substanzen war in 100 Mal so viel Wasser aufgelöst, ausgenommen die letzte, wovon 4 Th. in 100 Th. Auflösung enthalten waren.

Das Polygonum fuhr fünf Wochen lang fort (der Versuch wurde nicht länger fortgesetzt) in den Auflösungen von Chlor-Kalium und -Natrium, von schwefelsaurem Natron, von salpetersaurer Kalkerde und von Humusextract zu wachsen, seine Wurzeln zu entwickeln und zu

Digitized by Google

gedeihen. In der Salmiak-Auflösung lebte die Pflanze, aber abzehrend und ohne Wurzeln auszuschlagen. In der Auflösung von Gummi und essigsaurer Kalkerde verwelkte sie nach 10 Tagen, und starb nach 3 Tagen in der Auflösung von Zucker und der von schwefelsaurem Kupferoxyd. Die Bidens zeigte dasselbe Verhalten, aber in kürzeren Perioden.

Um zu bestimmen, ob diese Auflösungen unverändert aufgenommen würden oder nicht, stellte er mehrere Stöcke dieser Pflanzen in Auflösungen der genannten Salze, und nachdem nach der Vegetation von einigen Tagen ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit aufgesogen war, untersuchte er den Salzgehalt in der übrig gebliebenen, und fand dann, dafs von 100 Th. Salz, welche sich in der ganzen Auflösung fanden, die Pflanze mit der aufgesogenen Hälfte der Flüssigkeit aufgenommen hatte von

	Polygonum.	Bidens.		Polyg.	Bid.
Chlorkalium	14,7	16	Essigsaurem Kalk	8	8
Chlornatrium	13,0	15	Schwefels. Kupfer	47	48
Salpeters. Kalk	4,0	8	Zucker	29	8
Schwefels. Natron	14,4	10	Gummi	9	32
Salmiak	12,0	17	Humusextract	5	6

Man findet also hier, dafs die Pflanzen ungleiche Mengen, aber am meisten von den schädlichsten Stoffen, aufnahmen; de Saussure erklärt diefs daraus, dafs die schädlicheren Stoffe bald das Vermögen der Pflanzen, dieselben auszuschliefsen, zerstörten, worauf die Auflösung geradeweg aufgesogen wurde, statt dafs bei den übrigen das Wasser fortwährend in einem gröfseren Verhältnisse, als das darin aufgelöste Salz, aufgenommen werden konnte.

De Saussure versuchte ferner, die erwähnten Pflanzen in eine Portion Wasser zu setzen, welches mehrere Salze zu gleichen Theilen aufgelöst enthielt, und nach der Vegetation von einiger Zeit die übriggebliebene Auflösung zu untersuchen.

Eine jede Auflösung enthielt ein Procent von einem jeden der aufgelösten Salze.

Digitized by Google

		von Polygonum.	v. Bidens.
1	Wasserfreies schwefelsaures Natron absorbirt	11,7	7
	Kochsalz	22	20
2	Wasserfreies schwefelsaures Natron	12	10
	Chlorkalium	17	17
3	Essigsaure Kalkerde	8	5
	Chlorkalium	33	16
4	Salpetersaure Kalkerde	4,5	2
	Salmiak	16,5	15
5	Essigsaure Kalkerde	31	35
	Schwefelsaures Kupferoxyd	34	39
6	Salpetersaure Kalkerde	17	
	Schwefelsaures Kupferoxyd	34	
7	Schwefelsaures Natron	6	13
	Kochsalz	10	16
	Essigsaure Kalkerde	0	0
8	Gummi	26	21
	Zucker	34	46

Die ungleiche Menge, in welcher diese Salze absorbirt wurden, zeigt also ein bestimmtes Vermögen der Wurzel an, in der Flüssigkeit, worin sie absorbirt, einen Ueberschufs von Bestandtheilen ausgeschlossen zu halten, ein Vermögen, welches im Stengel fehlt; denn werden die Wurzeln abgeschnitten und der Stengel dann in eine Flüssigkeit gesteckt, so wird diese ohne vorhergegangene Veränderung so wie sie ist und alle Salze gleich absorbirt.

Marcet d. j. hat gezeigt, dafs Mineralstoffe, welche für Thiere Gifte sind, es auch für Pflanzen sind, z. B. arsenichte Säure, Quecksilberchlorid, Blei- und Kupfer-Salze, wenn mit ihrer Auflösung in Wasser die Pflanzen begossen werden. Was man aber weniger vermuthet haben würde, ist, dafs vegetabilische Gifte für Thiere es auch für Pflanzen sind, wie z. B. die Extracte von Opium, Krähenaugen, Kockelskörnern, Belladonna, Cicuta, Digitalis, ferner Kirschlorbeerwasser, Blausäure, Alkohol u. a. Sehr häufig zeigt sich die Wirkung des Giftes zuerst an dem Blattstiele, der sich in der Mitte krümmt, worauf das Blatt verwelkt und die ganze Pflanze stirbt.

Digitized by Google

Wenn irgend ein Umstand die rein unorganischen Bestandtheile der Erde auflöslich macht, so folgen sie ebenfalls mit der von der Wurzel aufgenommenen Flüssigkeit, und dadurch kann das Erdreich, worin die Pflanzen fortkommen, einen chemischen Einfluſs auf die Vegetation zu haben scheinen. Daher fand de Saussure die Asche von Fichten, welche auf Granitboden gewachsen waren, bedeutend verschieden von Fichten, welche in Kalkstein-Gegenden gewachsen waren. Aber dieſs ist doch wohl mehr eine Zufälligkeit. Ich werde, bei Erwähnung der Pflanzen-Asche, die Versuche anführen, welche zu beweisen scheinen, daſs die unorganische Erdmasse nicht hauptsächlich zur Abgebung der die Asche bildenden Stoffe beitrage.

Aber es ist nicht allein die Flüssigkeit in der Erde, welche auf die Wurzel Einfluſs hat. Auch der Theil der Atmosphäre, welcher hier eindringt, äuſsert darauf einen bestimmten Einfluſs. De Saussure nahm einige junge Kastanien-Schöſslinge mit ihrer Wurzel, und stellte sie so, daſs der Stamm selbst durch den verschlossenen Tubus einer Glasglocke ging und in freier Luft stand. In der Glocke wurde die Wurzel von einem Gas umgeben und nur ihre Spitze tauchte in Wasser. Enthielt die Glocke atmosphärische Luft, so vegetirte der Kastanienbaum so lange, als der Versuch fortgesetzt wurde. In Wasserstoffgas und Stickgas starb er nach 14 Tagen, und in Kohlensäuregas schon nach einer Woche. Dieser Umstand scheint zu zeigen, daſs der heilsame Einfluſs der Lockerheit der Erde auch auf dem Zutritt der Luft beruhe, und nicht allein auf der gröſseren Leichtigkeit, womit sich die Wurzeln darin ausbreiten können.

Die Wurzel sendet die aufgesogenen Flüssigkeiten, welche nun Saft, *sevum*, genannt werden, schnell zum Stengel oder Stamme, welcher ihn dann in alle Theile der Pflanze verschickt, um aus den darin aufgelösten festen Materien beim Auswachsen die neuen zu bilden. Dieses Forttreiben der Flüssigkeiten geschieht mit einer sehr bedeutenden Kraft. Hales fand, daſs sie bei einer Weinranke,

Digitized by Google

ranke, welche in der Periode, wo die Bewegung des Saftes am stärksten ist, abgeschnitten war, einer Quecksilbersäule von 0,825 Meter Höhe (33 ½ Zoll?) das Gleichgewicht hielten. Man hat viel nach den Gefäfsen gesucht, welche dieselben führen, ohne aber mit einiger Sicherheit mehr bestimmen zu können, als dafs sie in dem Holze liegen, und dafs die Bewegung des Saftes von der Wurzel nach den Extremitäten geht. Die Mechanik, wodurch der Saft fortgetrieben wird, ist ebenfalls der Gegenstand vieler Forschungen gewesen, ist aber hier, gleichwie in den Capillargefäfsen der Thiere, völlig unbekannt. Es bedarf gewifs nicht vielen Nachdenkens, um zu finden, dafs sie in auf einander folgenden Erweiterungen und Zusammenziehungen bestehen müsse, aber diese Bewegung hat nicht genügend erwiesen werden können, und man hat sich keine wahrscheinliche Vorstellung von der Mechanik machen können, welche bewirkt, dafs der Saft immer ununterbrochen dieselbe Richtung nimmt, weil die Contractionen ohne eine solche ihn nach allen Richtungen gleich auspressen müfsten. Man hat vermuthet, es könnten die Gefäfse mit Klappen, ungefähr von derselben Einrichtung wie in den Venen der warmblütigen Thiere, versehen sein; aber die Unrichtigkeit dieser Vermuthung wird ganz entscheidend durch den Versuch bewiesen, wenn man einen jungen Baum umkehrt, die Krone in die Erde eingräbt und die Wurzel in der Luft läfst, wobei die Zweige der ersteren Wurzeln werden und den Saft in entgegengesetzter Richtung nach den ehemaligen Wurzeln treiben, welche Knospen bekommen und Blätter ausschlagen. Die Richtung der Bewegung ist sonst das am wenigsten schwer Verständliche. Nachdem wir gesehen haben, dafs die Wurzel das Vermögen, einzusaugen, hat, und folglich keine Flüssigkeit abgiebt oder herausläfst, so müssen die eingesaugten Flüssigkeiten, nachdem sie in Röhren gekommen sind, welche sich inzwischen langsam durch Zusammenziehen entleeren, dahin ihre Richtung nehmen, wo der Widerstand am geringsten ist und die Flüssigkeit am besten vorwärts kommt, was,

Digitized by Google

da es nicht in der Wurzel sein kann, in den übrigen Theilen der Pflanze geschehen muſs. Auch giebt ein von einer Pflanze abgeschnittener frischer und saftiger Stengel den Saft sowohl nach unten als oben ab, und die Gefäſse entleeren sich einem groſsen Theile nach. Aber bei dieser Frage über die Bewegung des Saftes entsteht noch eine andere: wohin nimmt alle der aufsteigende Saft seinen Weg? Circulirt er, wie bei den Thieren? Diese letzte Frage scheinen die übereinstimmenden Resultate der Forschungen hierüber mit Nein beantwortet zu haben. Wenn man aber die groſse Menge von Saft gesehen hat, welche während des Frühlings, z. B. aus einer verletzten Birke, hervorquillt, so verwundert man sich natürlicherweise über das Unbegreifliche hierbei, daſs man nicht einsieht, wohin alle diese Flüssigkeit gehen kann. Dabei hat man indessen zuerst zu bemerken, daſs das ausflieſsende Quantum nur ein kleiner Theil von dem ist, was der Baum, als er verletzt wurde, enthielt, daſs es durch Zusammenziehung der Röhren von mehreren Theilen des Baumes kommen kann, und daſs die Wurzel, bei verminderter Spannung in den Gefäſsen des Baumes mit gröſserer Leichtigkeit aus der Erde neue Flüssigkeiten einsaugt. Daraus folgt daher, daſs aus einem verletzten Baume mehr ausflieſst, als bei der verletzten Stelle in dem nicht beschädigten Baume geflossen sein würde. Aber das auch zugegeben, daſs das Aufsteigen des Saftes in dem Baume in keinem Verhältniſs mit dem steht, was bei seiner Verletzung ausflieſst, so ist es immer auffallend, wohin diese in Bewegung gesetzte Flüssigkeit gehen werde. Die Erfahrung hat indessen gelehrt, daſs die neuen auswachsenden Blätter Wasser in groſser Menge ausdunsten, und zwar am meisten anfangs, und damit in beständigem Abnehmen von ihrer ersten Entwickelung bis zu dem Augenblick fortfahren, wo sie im Herbste gelb werden und abfallen. Woodward, Hales und Sennebier haben besondere Versuche zur Bestimmung der Menge des Ausgedunsteten angestellt, und haben sie sehr bedeutend gefunden. Woodward fand, daſs verschiedene Pflan-

Digitized by Google

zen im Verlaufe von 11 Wochen von ihrer Oberfläche ungefähr 100 Mal so viel Wasser ausgedunstet hatten, als sie zu Anfange des Versuches wogen. Folglich steigt der Saft von unten herauf sehr wasserhaltig nach oben, um während des Vegetationsprozesses selbst concentrirt zu werden, seine festen Stoffe abzusetzen und neuen aufsteigenden Flüssigkeiten Platz zu machen. Aber Knight hat gezeigt oder es wenigstens wahrscheinlich zu machen gesucht, dafs ein Theil der in das Laub gelangenden Flüssigkeit, nach einer daselbst durch Abdunstung und Berührung mit der Luft untergangenen Veränderung, vom Laube durch eigene Gefäfse in einer nach der Wurzel gerichteten Bewegung in den Splint und das Holz, oder bei Pflanzen, deren Stengel jährlich vergeht, in die Wurzel concentrirt wieder zurückkehre und daselbst Stoffe absetze, welche vom aufsteigenden Safte wieder aufgelöst würden, so lange die Vegetation lebhaft ist, aber, nachdem sie aufgehört hat, Stoffe zur Vegetation des nächsten Jahres abgebe. Knight hat diese Vorstellung durch einige recht interessante Versuche wahrscheinlich gemacht. Er liefs den Saft eines Maulbeerbaums in verschiedenen Höhen über der Wurzel ausrinnen, und fand ihn um so concentrirter, von je höher er genommen wurde. An der Wurzel war sein spec. Gewicht 1,004, $3\frac{1}{2}$ Elle höher hinauf hatte das Ausfliefsende 1,008 spec. Gew., und bei 5 Ellen Höhe 1,012. Derselbe Versuch, bei einer Birke wiederholt, gab ein analoges Resultat. Der Saft dieser Bäume enthält Zucker; an der Wurzel besafs er kaum Geschmack, aber je höher er genommen wurde, um so süfser wurde er. Auch hat die Erfahrung gelehrt, dafs Hölzer, Rinden und Wurzeln, welche zu medicinischem Behuf im späten Herbst oder früh im Frühlinge, ehe noch der Saft in Bewegung gekommen ist, gesammelt werden, viel reicher an den darin gesuchten Bestandtheilen sind, als die im Sommer gesammelten, weil dann diese Bestandtheile zur Vegetation des Jahres verbraucht worden sind, sich aber wieder neue Vorräthe für den nächsten Frühling sammeln, wenn jene aufgehört hat. Knight fand daher, dafs ein

Digitized by Google

im Winter abgehauenes Stück Holz 0,679 spec. Gewicht hatte, während ein Stück von demselben Holze, mitten im Sommer abgehauen, nur 0,609 hatte.

Die Summe von dem, was wir über die Bewegung des Saftes in den Pflanzen zu wissen glauben, ist also, daſs, nachdem während der Winterkälte (oder in den warmen Ländern durch Austrocknung während des heiſsen Sommers) die Erscheinungen des Pflanzenlebens fast aufgehört haben, die Wurzeln bei annähernder Wärme des Frühlings, wenn das Wasser in der Erde seine feste Gestalt verloren hat, oder in den heiſsen Zonen bei der Regenzeit, anfangen, die sie umgebenden Flüssigkeiten zu absorbiren, und sie in gröſserer Menge, als im übrigen Jahre, in allen Richtungen nach den Extremitäten der Pflanzen zu treiben, wobei sich ihre grünen Theile bilden und auswachsen, während der gröſste Theil des Wassers in der zugeführten Flüssigkeit in die Luft verdampft, und das, was von den im Safte aufgelösten festen Stoffen nach der Vegetation übrig bleibt, mehr concentrirt durch den Splint zurückgeführt wird, um theils während noch dauernder Vegetation von dem aufsteigenden Safte wieder aufgenommen, theils um bei anfangender Abnahme der Vegetation des Jahres vom Holze und Splinte aufbewahrt zu werden, je nach den Umständen entweder nur in der Wurzel oder sowohl in dieser als in dem Stamme, zur Entstehung der Vegetation des nächsten Jahres.

Ich werde später bei Beschreibung der chemischen Verhältnisse einzelner Pflanzentheile das anführen, was wir über die Zusammensetzung der Pflanzensäfte, welche bedeutend mehr veränderlich ist, als die der Flüssigkeiten in den einzelnen Thierklassen, wissen.

Die grünen Theile der Pflanzen und im Allgemeinen die Blätter oder das Laub machen ein für das Pflanzenleben sehr wesentliches Organ aus; werden sie weggenommen, so bleibt die ganze Vegetation für das Jahr stehen, und würden sie jeden Frühling von einem Baume weggenommen werden, so würde er nach wenig Jahren absterben. Die Hauptfunction der Blätter scheint eine

Digitized by Google

doppelte zu sein: 1) das überflüssige Wasser im Pflanzensafte abzudunsten, und 2) die übrigbleibende Masse dem Einflusse der Luft auszusetzen. Wir wollen durchgehen, was wir von diesen beiden wissen.

1) Die Abdunstung, welche man mit der Ausdunstung der Thiere verglichen und daher *Transpiratio* genannt hat, besteht eigentlich in dem Trocknen des saftigen Laubes bis zu einem gewissen Grade, indem sich, wenn die Luft trocken ist, die Feuchtigkeit durch seine Poren in Wassergas verwandelt. Dabei werden die Flüssigkeiten des Laubes concentrirt, aber es trocknet nicht aus, so lange aus der Pflanze neuer Saft zufliefst. Man hat versucht, die Ausdunstung von Pflanzen auf umgebende Glasgefäfse sich condensiren zu lassen, da aber die Luft im Glase bald zum Maximum von Feuchtigkeit kommt, so wird die Ausdunstung unterbrochen, welche nur auf dem Vermögen der Luft, aufnehmen zu können, beruht, und nicht, wie bei den Thieren, von der höheren Temperatur der ausdunstenden Oberfläche unterstützt wird. Hales fand, dafs das Ausgedunstete blofs Wasser sei, welches jedoch etwas nach der Pflanze roch, und beim längeren Aufbewahren einen faulen Geruch annahm. Sennebier untersuchte gröfsere Portionen von diesem Wasser, worin er nur höchst unbedeutende Rückstände fand. Diese bestanden aus kohlensaurer und schwefelsaurer Kalkerde und Spuren von Gummi und Harz; Bestandtheile, welche nicht abgedunstet sein konnten, sondern auf irgend eine Art mechanisch eingemengt sein mufsten. Bisweilen geschieht es, dafs die Abdunstung von einer wirklichen Secretion auf der Blatt-Oberfläche begleitet ist, indem das Wasser wegdunstet und die festen Stoffe auf der Oberfläche zurückläfst; von dieser Natur ist der sogenannte Honigthau, welcher eine krankhafte Erscheinung ist, und die Ueberzüge von kohlensaurem Kalk, die sich bisweilen auf den Blättern gewisser Pflanzen bilden. Guettard, Duhamel und Bonnet haben gezeigt, dafs die obere Seite der Blätter leichter das abdunstende Wasser von sich läfst, als die untere, und indem sie die obere

Digitized by Google

Seite der Blätter firnifsten, unterbrachen sie gröfstentheils diese Abdunstung.

Die Abdunstung nimmt gegen den Herbst zu immer mehr ab, die Blätter bekommen eine gröfsere Festigkeit, ihr Gewebe wird härter und trockner, und sie kommen, ehe sie abfallen, in einen dem Alter der Thiere nicht unähnlichen Zustand.

2) Die lebende Masse der Blätter übt auf die umgebende Luft einen höchst bemerklichen Einfluſs aus, der darin besteht, daſs sie am Tage, oder so lange sie vom Lichte getroffen werden, die Kohlensäure in der Luft auf die Weise zersetzen, daſs der Kohlenstoff mit einer gewissen Portion ihres Sauerstoffs sich mit der Pflanze vereinigt, und der gröfste Theil des Sauerstoffs gasförmig in der Luft bleibt; aber in der Nacht und im Dunkeln verwandeln sie einen Theil des Sauerstoffgases der Luft in Kohlensäuregas, jedoch in einem geringeren Verhältnisse, als dem Kohlenstoff entspricht, welchen sie am Tage absorbirten, und saugen eine Portion Sauerstoff auf, welche sie beim Sonnenlichte des folgenden Tages wieder von sich geben. Je länger die Pflanzen den Einfluſs des Lichts genieſsen, um so mehr Kohlenstoff nehmen sie aus der Luft auf, und je kürzer die Nacht ist, um so weniger Kohlenstoff geben sie während der dunkeln Zeit wieder an die Luft zurück, und um so schneller geht die Vegetation vor sich. Deshalb gehen alle Prozesse des Pflanzenlebens im Norden mit einer Schnelligkeit vor sich, wie man sie in wärmeren Ländern, wo die Länge des Tages die der Nacht wenig übertrifft, nicht kennt. Bei der nördlichen Mitternachtsonne durchläuft das Pflanzenleben in sechs Wochen dieselben Perioden, wozu es im schönen Italien 4 bis 5 Monate bedarf.

Priestley bemerkte zuerst (im J. 1771) die Eigenschaft der Pflanzen, verdorbene Luft zu verbessern. Er lieſs ein Wachslicht in abgeschlossener Luft brennen, bis das Licht verlosch. Dann brachte er einen Stock von Mentha in diese Luft und lieſs sie darin 10 Tage lang wachsen, worauf er fand, daſs das Licht wieder sehr gut

Digitized by Google

in dieser Luft brannte. Aber man verstand nicht sogleich, was dieser Versuch zu bedeuten hatte. Man erfuhr nachher, dafs Pflanzen in einer Atmosphäre von bloſs Kohlensäure sterben, dafs aber eine geringe Beimischung derselben zur Luft auf eine sehr ausgezeichnete Art zum Gedeihen der Pflanze beitrage. Ingenhouſs bemerkte zuerst, dafs die Blätter das Vermögen besitzen, die Luft zu verbessern, und dafs sie diese Wirkung nur so lange äuſserten, als sie dem Einflusse der Sonnenstrahlen ausgesetzt waren. Er brachte Pflanzen in mit Wasser gefüllte Glasgefäſse, und fand, dafs sie Sauerstoffgas entwickelten, als sie in die Sonne gestellt wurden. Die Beschaffenheit des Wassers war hierbei nicht gleichgültig. In gekochtem Wasser gaben sie kein Gas, in Flufswasser sehr wenig, und in Brunnenwasser am meisten. Sennebier bewies, dafs diese Erscheinung von der Zersetzung der Kohlensäure herrührte. Er imprägnirte ein Wasser, worin Pflanzen keine Spur von Sauerstoffgas entwickelten, mit Kohlensäuregas, und von nun an wurde Sauerstoffgas in Menge entwickelt. Als keins mehr erhalten wurde, fand sich das Wasser frei von Kohlensäure, und als mehr davon zugesetzt wurde, fing eine neue Entwickelung von Sauerstoffgas an. Dieser Gegenstand ist zuletzt durch Th. de Saussure's Versuche zu völliger Gewifsheit gebracht worden, und ich will das Entscheidenste davon mit seinen eigenen Worten anführen:

„Ich setzte, sagt er, eine künstliche Atmosphäre aus 290 Cub. Centimeter von einer atmosphärischen Luft zusammen, in welcher das Eudiometer 21 Procent Sauerstoffgas anzeigte, zu welcher Luft Kohlensäuregas gemischt wurde, so dafs dann Kalkwasser darin $7\frac{1}{2}$ Procent Kohlensäure anzeigte. Dieses Luftgemenge war in einer Glasglocke enthalten und durch Quecksilber gesperrt, das mit einer dünnen Lage von Wasser bedeckt war, um die schädliche Wirkung auf die Pflanzen zu verhindern, welche sich immer zeigt, wenn die sie umgebende Luft unmittelbar von Quecksilber berührt wird.“

„Unter diesen Recipienten brachte ich 7 Stöcke von

Digitized by Google

Vinca pervinca, wovon jeder 2 Decimeter Höhe hatte, und die alle zusammen einen Raum von 10 Cub. Decimeter einnahmen. Ihre Wurzeln waren in ein besonderes Gefäfs gesetzt, welches 15 Cub. Centimeter Wasser enthielt. Dieser Apparat wurde 6 Tage hinter einander dem unmittelbaren Einfluſs der Sonnenstrahlen von 5 bis 11 Uhr Morgens ausgesetzt. Am 7. Tage wurden die Pflanzen herausgenommen, die keine sichtbare Veränderung erlitten hatten. Das Volum der Luft war unverändert, so viel man bei Anwendung einer Glasglocke beurtheilen kann, welche 13 Centimeter Durchmesser hat und worin daher eine Veränderung, welche unter 20 Cub. Centimeter geht, schwer zu bemerken ist; aber gröſser kann der Fehler wenigstens nicht sein. Kalkwasser zeigte keine Spur mehr von Kohlensäure in dieser Luft an, und das Eudiometer bestimmte den Sauerstoffgehalt zu 24 $\frac{1}{2}$ Proc.“

„Neben dem eben beschriebenen Apparat stand ein anderer, ganz gleich beschaffener, der eben so viel Stöcke einschloſs, worin aber die Luft nicht mit Kohlensäure vermischt war. Als diese Luft nach Verlauf derselben Zeit geprüft wurde, fand sie sich hinsichtlich der Reinheit und des Volums nicht im Mindesten verändert.“

„Aus dem, was ich über die Zusammensetzung der künstlichen Atmosphäre angeführt habe, geht hervor, daſs sie vor Anfang des Versuchs enthielt:

4199	Cub.	Centimeter	Stickgas
1116	—	—	Sauerstoffgas
431	—	—	Kohlensäuregas
5746			

aber nachdem sie die Pflanzen verändert hatten:

4338	Cub.	Centimeter	Stickgas
1408	—	—	Sauerstoffgas
0	—	—	Kohlensäuregas
5746			

„Die eingesetzten Stöcke hatten folglich 431 Cub. Centimeter Kohlensäuregas fortgenommen. Hätten sie daraus allen Sauerstoff entbunden, so würde das Volum des Kohlensäuregases von einem gleichen Volum Sauerstoff-

Digitized by Google

gas ersetzt worden sein; sie haben aber nicht mehr als 292 Cub. Centimeter von letzterem entbunden. Die fehlenden 139 Cub. Centimeter Sauerstoffgas haben sie folglich assimilirt, während sie statt dessen 139 Cub. Centimeter Stickgas entwickelt haben.“

„Ein vergleichender Versuch hat gezeigt, dafs die 7 Stöcke von *Vinca pervinca* vor dem Versuch in getrocknetem Zustand 2,707 Gramm gewogen, und bei der trocknen Destillation 0,528 Gramm Kohle gegeben haben würden; aber nach beendigter Vegetation in der kohlensäurehaltigeren Luft gaben sie bei der trocknen Destillation 0,649 Gramm Kohle, so dafs 0,120 Gramm Kohlenstoff aus der Luft aufgenommen worden sind. Ich habe auf gleiche Weise die anderen 7 Stöcke, welche in der kohlensäurefreien Luft standen, verkohlt, und habe gefunden, dafs ihr Kohlenstoffgehalt eher ab- als zugenommen hat.“ So weit de Saussure.

Seine Versuche haben ferner gezeigt, dafs Pflanzen in einer von Kohlensäuregas freien Atmosphäre nicht treiben, wenn sie vom Sonnenlichte getroffen werden. In den Nächten geben sie Kohlensäuregas aus, welches am Tage wieder zersetzt wird, und auf diese Art fahren sie wohl noch einige Zeit zu leben fort; wird aber in den Recipienten etwas ungelöschter Kalk gebracht, wovon die Kohlensäure absorbirt wird, so verwelken sie nach einigen Tagen, und ihre Blätter fallen zusammen. Dagegen aber werden die Resultate im Dunkeln ganz entgegengesetzt. Die Pflanzen fahren nicht allein fort, in einer, mit Kalk von Kohlensäure befreiten, Luft zu gedeihen, sondern sie erhalten sich auch viel frischer, als wenn das Kohlensäuregas darin gelassen wird. Er fand ferner, dafs das Kohlensäuregas, so heilsam es auch beim Einflusse des Lichtes für die Pflanzen ist, wenn es in geringer Menge der Luft beigemischt ist, schädlich wird, wenn es in grofser Menge vorhanden ist. Junge Pflanzen von gewöhnlichen Erbsen *(Pisum sativum)* verwelkten sogleich in reinem Kohlensäuregas, und sogar in einem Gemenge von einem Theil Luft mit 2 Theilen Kohlensäuregas. Sie ver-

Digitized by Google

welkten nach einer Woche in einem Gemenge von gleichen Theilen atmosphärischer Luft und Kohlensäuregas. Enthielt die Luft $\frac{1}{8}$ Kohlensäuregas, so wuchsen sie ungefähr so wie in gewöhnlicher atmosphärischer Luft, war aber die Luft, in der sie eingeschlossen waren, nur mit $\frac{1}{12}$ Kohlensäuregas vermischt, so wuchsen sie bedeutend schneller als in der Luft, ungefähr wie 11:8.

Wir haben aus den erwähnten Versuchen de Saussure's gesehen, dafs die Pflanzen mit dem Kohlenstoff aus der Kohlensäure Sauerstoffgas absorbiren; sie absorbiren dasselbe aber auch aus einer nicht kohlensäurehaltigen Atmosphäre. Dieſs findet besonders im Dunkeln statt. Legt man frische, eben abgepflückte Blätter unter eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Glocke und läfst sie eine Nacht hindurch darin, so findet man, dafs sie eine Portion Sauerstoffgas absorbirt und einen anderen Theil in Kohlensäuregas verwandelt haben. Setzt man sie nachher einige Stunden lang dem Sonnenlichte aus, so nehmen sie ihren Kohlenstoff wieder auf, und alles verschwundene Sauerstoffgas kommt allmählich wieder, so dafs die Luft wieder die Beschaffenheit, wie vor dem Versuche, annimmt. Nimmt man zu diesem Versuche Blätter von sehr saftigen Pflanzen, und die ein zähes Leben haben, z. B. *Cactus opuntia*, so geben diese kein Kohlensäuregas ab, sondern saugen nur Sauerstoffgas ein und geben es wieder ab, was mehrere Male mit demselben Blatte wiederholt werden kann. De Saussure nennt diese Erscheinung die Inspiration und Exspiration der Pflanzen. Er liefs die eingeschlossenen Cactusblätter 30 bis 40 Stunden lang im Dunkeln stehen, um diese Inspiration bis zum höchsten Grade zu bringen, was, wie er fand, das $1\frac{1}{4}$fache ihres Volums Sauerstoffgas war. (Liefs er sie noch länger, so fing ein anderer Prozefs einzutreten an, wobei der Cactus den übrigen Sauerstoff der Luft in Kohlensäuregas verwandelte und zuletzt starb.) Das absorbirte Sauerstoffgas konnte weder unter der Luftpumpe noch durch Wärme ausgezogen werden, nur das Sonnenlicht kann dasselbe wiederum hervorrufen.

Digitized by Google

Die Eigenschaft der Blätter das Kohlensäuregas zu zersetzen, die Luft zu verbessern und dennoch Sauerstoff einzusaugen, ist sehr mifsverstanden worden, durch die Versuche, dafs man Pflanzen einer Atmosphäre aussetzt, die keine Kohlensäure enthält; da entwickelt sich kein Sauerstoffgas, und, wie wir aus dem Vorhergehenden gesehen haben, wird der Luft am Tage immer wieder der Sauerstoff zurückgegeben, welcher in der Nacht aufgesogen wurde. Mehrere Chemiker haben, indem sie dieses Resultat erhielten, die Eigenschaft der Pflanzen, Sauerstoffgas sowohl zu entwickeln als zu absorbiren, geläugnet. Diese Erscheinungen finden nur auf Kosten des Kohlensäuregases statt, und zwar so, als ob nicht allein der Kohlenstoff von der Pflanze aufgenommen würde, sondern als ob eine Verbindung von Kohlenstoff mit Sauerstoff in einem weit geringeren Verhältnisse als in der Kohlensäure absorbirt würde. Wenn die von Saussure angeführten Versuche mit *Vinca pervinca* hinsichtlich der Proportionen als einigermafsen genau angesehen werden können, so hatte bei denselben der Kohlenstoff in der Pflanze $\frac{1}{4}$ von dem Sauerstoff, welchen er im Kohlensäuregas enthielt, mit sich geführt.

Im Uebrigen variiren diese Verhältnisse im Grade sehr stark nach ungleichen Pflanzen, ungleicher Jahreszeit, Tageszeit, und dem mehr oder weniger gesunden Zustand der einzelnen Individuen von derselben Species. Saftige und in feuchter Erde gezogene Pflanzen absorbiren im Dunkeln weniger Sauerstoffgas als andere; beständig grünende Bäume weniger, als diejenigen, deren Blätter jährlich abfallen. Im Allgemeinen ist die Menge von absorbirtem Sauerstoff gröfser im Frühling als im Herbst. De Saussure hat hierüber eine Menge von Versuchen besonders angestellt, deren einzelne Resultate jedoch mehr zur einzelnen Geschichte einer jeden Pflanze, als zur allgemeinen Darstellung der Lehre davon gehören.

Sowohl die Absorbtion des Sauerstoffgases im Dunkeln, als die Zersetzung der Kohlensäure im Tageslichte, geschieht durch eine eigene organische Bildung im Laube,

Digitized by Google

welche nicht in der äufsersten Bedeckung der Blätter besteht, sondern zunächst darunter liegt. So lange ein Blatt ganz ist, oder selbst, wenn ein frisches Blatt in Stücke zerschnitten wird, findet diese Wirkung statt; wird es aber zerstofsen, so dafs die Organisation zerstört wird, so wird kein Sauerstoffgas mehr im Dunkeln absorbirt, und das Kohlensäuregas nicht mehr im Tageslichte zersetzt, sondern es verwandelt die vegetabilische Masse nur einen kleinen Theil vom Sauerstoff der Luft in Kohlensäure, wie alle todte organische Materien. Dagegen hat man gefunden, dafs nur grüne Theile der Pflanzen diese Eigenschaften haben, aber weder Wurzeln, Holz, Splint, noch Blumenblätter sie besitzen.

Sauerstoffgas allein hat einen weniger heilsamen Einfluſs auf Pflanzen im Schatten oder im Dunkeln. Im Lichte treiben sie gleich gut darin, ungefähr wie in atmosphärischer Luft. Stickgas wird von den Pflanzen nie absorbirt, es scheint keinen Einfluſs auf sie auszuüben, und wenn sie nach und nach in einer Atmosphäre von reinem Stickgas ausgehen, so ist es nur aus Mangel an Sauerstoff und Kohlensäure. Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas verhalten sich wie Stickgas.

Dieſs sind die Veränderungen, welche von den Wirkungen des Pflanzenlebens auf die Luft hervorgebracht werden, wenn sie mit den grünen Theilen der Pflanzen in Berührung kommt. Aber welche sind die Veränderungen, welche hierbei in diesen Pflanzentheilen selbst entstehen? Bilden sich hierbei neue Pflanzenstoffe? Und wohin kommen sie? Man sieht aus dem Vorhergehenden, dafs der durch Abdunstung im Blatte concentrirte Pflanzensaft nun hinsichtlich seiner Zusammensetzung verändert wird, und dafs diese Veränderung hauptsächlich zur Ausbildung der ganzen Pflanze beiträgt. Die hier ausgebildeten Stoffe bleiben also nicht im Blatte. Bei der Dissection des letzteren findet man Kanäle, welche in die Pflanze und ihren Splint übergehen, durch welche, nach Knight's Meinung, der concentrirte und ausgearbeitete Saft vom Laube in die übrige Pflanze zurückgeführt wird,

Digitized by Google

wie ich schon vorher angeführt habe. Die Bewegung der Flüssigkeiten in diesen Gefäßen geht von den Blättern nach der Wurzel, und findet, nach Knight's Vorstellung, vornehmlich im Splinte statt. Er hat eine Menge von Versuchen angestellt, welche dieß zu beweisen scheinen. Eine Umbindung um eine lebende Pflanze macht, daß die Pflanze oberhalb der Ligatur anschwillt, was ausweist, daß Flüssigkeiten in dem äußeren Theile der Pflanze von oben nach unten fortdringen. Wenn man an einem kleinen Zweig die Rinde bis auf's Holz, in einem kleinen Abstand sowohl oberhalb als unterhalb vom Laub, durchschneidet, und ihn dann so läßt, so findet man, daß auf dem Stück Rinde, welches zwischen diesen Einschnitten liegt, nur die unterhalb dem Laube befindliche Hälfte an Volum zunimmt, zum Beweise, daß die vom Laube zurückkehrenden Flüssigkeiten nur gegen die Wurzel zu geführt werden, und nicht unmittelbar zu anderen Theilen der Pflanze leiten. Um dieß noch mehr zu zeigen, stellte er folgenden recht interessanten Versuch an. Er ließ eine Ranke von einem Weinstock durch den Boden eines Blumentopfs führen, füllte letzteren mit Erde und begoß sie. (Dieß ist eine aus China eingeführte Methode, Ableger von Pflanzen zu bilden.) Die Ranke schlug Wurzeln in dem Topfe, und als diese hinlänglich groß geworden waren, wurde sie in gleichem Abstand oberhalb und unterhalb dem Topfe abgeschnitten, und auf jeder Seite eine Blattknospe gelassen. Nun verpflanzte er dieses neue Gewächs, das aus zwei Schößlingen auf einer Wurzel bestand, die er gleich aufwärts bog. An beiden ging die Blattknospe auf. Aber an dem, welcher sich vor dem Versuche unter dem Topfe befand, hatten die Gefäße im Splint zuvor die Flüssigkeiten nach der ursprünglichen Wurzel der Pflanze geführt, und folglich in einer anderen und entgegengesetzten Richtung, als aus der neuen Ordnung der Dinge folgen würde. Hier wuchs also der Baum nicht mehr aus, sondern der Stamm fuhr bloß fort, eine Verlängerung nach der Wurzel zu sein, während daß an dem anderen Schößling, in welchem die Richtung der Gefäße

Digitized by Google

unverändert war, der Baum von der Wurzel aus immer mehr an Volum zunahm. Aus diesem und einigen anderen Versuchen zieht Knight aufserdem den Schlufs, dafs diese Gefäfse Klappen haben müssen. Er hat überdem gezeigt, dafs man an einem Apfelbaum oder einem Weinstock auf einem gewissen Aste die Anzahl der Blüthen und die Saftigkeit der Früchte vermehren könne, wenn man auf diesem Ast ein circuläres Band von der Rinde abnimmt, worauf die in den Splint geführten Säfte nicht weiter als bis zu dieser Stelle kommen, und dann blofs zur Vegetation dieses Theiles verwendet werden, statt dafs sie, wenn kein Einschnitt da war, wieder in den Splint des Stammes nach der Wurzel zurückgegangen wären, und als Material zur Vegetation des ganzen Baumes hätten gebraucht werden können.

Wenn sich die grünen Theile der Pflanzen zuerst zu entwickeln anfangen, haben sie eine blassere Farbe, die in dem Maafse, als das Blatt dem Sonnenlichte ausgesetzt ist, grüner wird. Pflanzen, welche im Dunkeln aufgezogen werden, bleiben weifs, saftig, und besitzen nicht die Festigkeit und Dichtigkeit, wie die im Tageslichte gezogenen. Man benutzt diese Eigenschaft (die im Französischen *s'étioler* heifst), um manche Pflanzen geniefsbar zu machen, dadurch, dafs man entweder ihre auftreibende Saat mit Erde bedeckt oder undurchsichtige Gefäfse darüber stürzt. Kommen Pflanzen unter Steinen hervor, so findet man immer den vom Stein bedeckten Theil farblos, und Grün zeigt sich erst an dem zum Tageslichte gelangenden. Die Veränderung, wobei die Pflanze grün wird, stellt sich folglich erst durch Einwirkung des Lichtes ein; aber nach Sennebier's Versuchen wird hierzu eine Absorbtion von Kohlensäure erfordert; sie erlangen gleichwohl auch die grüne Farbe, wenn sie unter Wasser dem Lichte ausgesetzt werden, und dieses Wasser atmosphärische Luft enthielt, und Gough hat zu zeigen gesucht, dafs die grüne Farbe durchaus nicht ohne Mitwirkung des Sauerstoffs hervorkommen kann. Man hat bemerkt, dafs eine Einmengung von Wasserstoffgas zur Luft die Ent-

Digitized by Google

wickelung der grünen Farbe beschleunigt. Ingenhouſs fand, daſs das Grün in einer wasserstoffgashaltigen Luft bedeutend dunkler wird, und Sennebier hat gezeigt, daſs sie dadurch auch im Dunkeln einen deutlichen Stich in's Grüne annehmen. v. Humboldt fand, daſs in einer wasserstoffgashaltigen Atmosphäre in dem beständigen Dunkel der Gruben verschiedene Grasarten von den Geschlechtern *Poa* und *Plantago*, *Trifolium arvense*, *Cheirantus cheiri* u. a. grüne Farbe bekommen. — Was die chemische Natur des grünen Farbstoffes betrifft, so werde ich später etwas mehr darüber anführen.

Ehe ich die Blätter verlasse, will ich auch ihre Eigenschaft, die mit denselben in Berührung kommenden Flüssigkeiten einzusaugen, erwähnen. Bonnet fand, daſs sie, mit der einen Seite auf Wasser gelegt, nicht allein selbst zu leben fortfahren, sondern daſs sie auch die Aeste oder Zweige, woran sie sitzen, unterhalten können. Er fand aber, daſs nicht beide Seiten dieses Vermögen in gleichem Grade besitzen, daſs im Allgemeinen bei den Blättern der Bäume und Sträucher dieses Vermögen der unteren Seite zukommt, bei anderen aber, z. B. den Erdäpfeln, vorzüglich der oberen Seite. Hieraus folgt, daſs Regen und Thau zur Auffrischung durch Absorbtion der Blätter bedeutend beitragen können.

Eben so ausgezeichnet, wie auf die umgebende Luft der Einfluſs der Blätter ist, ist auch der der Blumenkronen. De Saussure hat gefunden, daſs sie alle Sauerstoff absorbiren, und daſs sie, in einer Portion Luft gelassen, welche ungefähr das 200fache von ihrem Volum beträgt, das 5 bis 10fache ihres Volums Sauerstoffgas in 24 Stunden in Kohlensäuregas umwandeln, und im Allgemeinen weit mehr als grüne Blätter in gleicher Zeit im Dunkeln erzeugen. Ungleiche Species wirken dabei ungleich stark. Lamarck, Sennebier und Hubert haben bemerkt, daſs verschiedene Species von *Arum*, während des thätigen Zustandes der Befruchtungswerkzeuge, um so viel wärmer als die umgebende Luft werden, daſs es nicht allein mit dem Thermometer, sondern auch durch

Digitized by Google

das Gefühl zu entdecken ist. Saussure brachte eine Blüthe von einer Arumspecies, welche sich in diesem Erwärmungszustande befand, in eine Glasglocke, welche das 166fache ihres Volums atmosphärische Luft enthielt; wenige Augenblicke nach ihrem Einbringen unter die Glocke, beschlug sich das Glas inwendig mit einem Thau von der Ausdunstung der warmen Blume, und nach 24 Stunden fand sich in der Luft nicht mehr als 1 Procent Sauerstoffgas, alles Uebrige war in Kohlensäuregas verwandelt. Als er nachher Theile von in diesem Zustande befindlichen Blumen hineinbrachte, fand er, dafs diese chemische Thätigkeit hauptsächlich den Geschlechtstheilen angehört, und durch Versuche mit einer Menge anderer Blüthen fand er, dafs sie sich während der Befruchtungsperiode einen halben bis einen ganzen Grad wärmer erhalten, als die umgebende Luft ist. Gewöhnlich ist indessen die Wärme-Entwickelung dabei so schwach, dafs man nur durch die gröfsere Kohlensäuregas-Bildung während dieser Periode darauf schliefsen kann. Mitunter gehört die Erscheinung mehr den männlichen als den weiblichen Blüthen und ihren Theilen an, bisweilen ist es umgekehrt. Doppelte Blüthen verzehren weniger Sauerstoffgas und dauern länger, als einfache, und wahrscheinlich ist die schnelle Zerstörung, welche die Blüthen vieler Pflanzen bei diesem Prozefs erleiden, eine Folge dieses grofsen Verlustes an Kohlenstoff. Ob die Wärme-Entwickelung eine unmittelbare Folge der Kohlensäure-Bildung oder ein Product eines zugleich vor sich gehenden organischen Prozesses, wie bei den Thieren, ist, kann nicht entschieden werden; aber de Saussure fand, dafs gewisse Blüthen eine höhere Temperatur hatten, als andere, welche dessen ungeachtet in gleicher Zeit ein gröfseres Quantum Kohlensäuregas bildeten.

Früchte verändern, während ihres grünen Zustandes, die Luft auf dieselbe Art, wie die Blätter; aber de Saussure fand, dafs die sehr unreifen dabei oft eine Portion Sauerstoff aufsaugen und zurückbehalten, und er scheint geneigt zu sein, hiervon die Menge freier Säure ab-

Digitized by Google

abzuleiten, welche sich in unreifen Früchten bildet. Bérard fand, dafs diese Veränderung der Luft auch mit abgepflückten Früchten, die durch Liegen reifen, statt findet. Wird eine abgepflückte, noch nicht ganz reife Frucht in den luftleeren Raum eingeschlossen, so reift sie nicht, selbst nicht in einer Zeit von einigen Monaten, sobald sie aber herausgenommen wird, wirkt sie auf die Luft ein und reift. Dasselbe geschieht in Luft, welche keinen Sauerstoff enthält, eben so gut, wie im luftleeren Raum, so dafs Ausschlufs des Sauerstoffs hier die Hauptsache ist. Bérard hat gezeigt, dafs Früchte wenigstens 2 bis 3 Monate lang in einem Glasgefäfse aufbewahrt werden können, auf dessen Boden man ein feuchtes, zusammengeriebenes Gemenge von Kalkhydrat und schwefelsaurem Eisenoxydul gelegt hat, das so bedeckt ist, dafs es die Frucht nicht berührt, worauf man das Gefäfs verschlossen hat. Das von der Kalkerde abgeschiedene Eisenoxydul hat bald allen Sauerstoff absorbirt, und die Veränderung der Früchte wird unterbrochen. Pfirsiche, Pflaumen, Apricosen, Kirschen können einen, aber Aepfel und Birnen drei Monate lang aufbewahrt werden. Nach dieser Zeit werden sie sauer und bekommen einen unangenehmen Geschmack. Früchte, welche in der Luft anfangen zu faulen, fahren fort sie auf gleiche Weise zu verändern wie zuvor; aber zuletzt hauchen sie Kohlensäuregas vom eigenen Kohlenstoff und Sauerstoff aus, und vergröfsern dann das Volum der Luft. — Die Früchte bestehen gewöhnlich aus einem zelligen Gewebe, welches, mit Ausnahme der Kerne, nur 2 bis 4 Procent vom Gewicht der Masse ausmacht, und in welchem ein Saft eingeschlossen ist, der eine Auflösung von Gummi, Zucker, Aepfelsäure und Eiweifs ist. Wenn die Frucht reift, nachdem sie vom Baume abgenommen ist, so vermindert sich das zellige Gewebe, es nimmt die Menge des Gummi's und Zuckers zu, es dunstet Wasser ab, und der Saft concentrirt sich. Reift die Frucht am Baume, so geschieht dieselbe Veränderung, aber unter Zufluſs von neuem Saft, der auf Kosten der Luft verändert wird; dadurch gewinnt die Frucht am

Digitized by Google

Baume während des Reifens sowohl an Gewicht als an Volum, wovon das Entgegengesetzte bei den abgepflückten statt findet. In einer vollkommen reifen Frucht, d. h. welche ihren höchsten Zuckergehalt hat, wird dann der Zucker gemeinschaftlich mit dem zelligen Gewebe verändert; ersterer wird durch eine Art Gährung unter Entwickelung von Kohlensäuregas zerstört, während das letztere braun wird und seinen Zusammenhang verliert. Zugleich dunstet Wasser ab, und es vermindert sich das Volum der Frucht, wodurch sie runzlich wird.

Aus dem Vorhergehenden haben wir gesehen, wie sich die Pflanzen zwei der unorganischen Elemente, woraus sie zusammengesetzt sind, nämlich Kohlenstoff und Sauerstoff, zueignen. Wir haben aber nicht gefunden, woher sie den Wasserstoff nehmen und den Stickstoff, welchen gewisse ihrer Bestandtheile in bemerklicher Menge enthalten. Man hat viel über die Frage nachgedacht, ob Wasser auf die Art zersetzt werde, dafs sein Wasserstoff in die ternären Verbindungen eingehen kann. Dieſs ist jedoch nach dem, was wir bis jetzt erfahren haben, nicht wahrscheinlich; entweder würde sich der Wasserstoff mit der Pflanze vereinigen und Sauerstoff abgeschieden werden, oder es würde das Wasser sich gänzlich mit dem Kohlenstoff zu ternären Verbindungen vereinigen. Ersteres scheint nicht der Fall zu sein, weil die Pflanzen in einer bloſs feuchten Luft, die keine Kohlensäure enthält, kein Sauerstoffgas entwickeln. Es bleibt nun übrig zu untersuchen, ob Kohlensäuregas und Wassergas gemeinschaftlich zersetzt werden, so dafs der Sauerstoff, welchen man allein von dem Kohlensäuregas herrührend glaubte, theils von der Kohlensäure und theils vom Wasser entwickelt worden ist, wodurch jedes Blatt sich aus der feuchten, kohlensäurehaltigen Luft Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in dem zu seiner Organisation nöthigen Verhältnisse zueignen würde. Dieſs läſst sich aber wahrscheinlich nicht beweisen, denn die Versuche können nicht so angestellt werden, dafs ihr Resultat entscheidend ausfällt. Man könnte z. B. fragen, ob in wasser-

Digitized by Google

freier Luft das Kohlensäuregas von den Pflanzen unzersetzt bleibe, so wie Wassergas in einer kohlensäurefreien Luft; aber eine wasserfreie Luft um eine lebende Pflanze ist eine Unmöglichkeit. — Das letztere dagegen, dafs das Wasser gänzlich in Verbindung mit dem Kohlenstoff ternäre Verbindungen bilde, ist offenbar unrichtig, weil der kleinste Theil der Pflanzenstoffe Wasserstoff und Sauerstoff in gleichem Verhältnifs wie im Wasser enthält; in den meisten ist der Wasserstoff im Ueberschufs, und in sehr wenigen überwiegt das Verhältnifs des Sauerstoffs das des Wasserstoffs.

Auf gleiche Weise wissen wir nicht, woher der Stickstoffgehalt in den Pflanzen kommt; man hat nicht finden können, dafs sie ihn aus der Luft aufnehmen; es bleibt daher für diese Bestandtheile nur übrig, dafs sie die Pflanzen aus dem mit der Erde vermischten Moder (Humus) erhalten, welcher die Ueberreste anderer zerstörter organischer Stoffe ausmacht. Man glaubte lange, das bloſse Wasser sei das Nahrungsmittel der Pflanzen, weil Saamen und Zwiebeln ohne andere flüssige Nahrung als Wasser wachsen und Blüthen treiben können. Man findet wirklich, dafs die Pflanze bis zum Blühen kommt, so wie aber die Geschlechts-Verrichtungen beginnen, verwelkt sie, ohne Saamen bilden zu können. Als man den Saamen und die Zwiebeln, von denen solche Pflanzen ausgeschlagen waren, wog, fand man, dafs die feste Masse der ausgebildeten Pflanze nach dem Trocknen weniger wog, als die trocknen Saamen oder Zwiebeln, von denen sie ausgeschlagen war, so dafs das Wachsthum eigentlich auf einer Umsetzung der Bestandtheile der Saamen und Zwiebeln, neben dem aus der Luft aufgenommenen Zuschufs von Kohlenstoff und Sauerstoff, beruht hat. Im Zusammenhang hiermit steht auch im Allgemeinen die Erfahrung der Landwirthe, dafs auf Ackererde gezogene Pflanzen, wenn sie abgenommen werden, ehe sie in Saamen oder Frucht gehen, die Erde nicht ausmagern, dafs sie aber einen guten Theil der durch's Düngen gewonnenen Fruchtbarkeit der Erde wegnehmen, wenn sie in

Digitized by Google

Saamen gehen — ein Gegenstand, auf den ich bei der Lehre von der Ackererde zurückkommen werde.

Es ist lange eine Frage gewesen, ob die Erscheinungen des Pflanzenlebens im Allgemeinen von einer Erhöhung der Temperatur begleitet sind. Man hat sich durch Thermometer-Versuche zu überzeugen gesucht, dafs die Bäume in ihrer Masse einige Grade höhere Temperatur behalten, als die umgebende Luft hat; die Resultate sind aber so veränderlich gewesen, dafs man mit Grund alle Temperatur-Unterschiede von dem Umstande abgeleitet hat, dafs das Holz langsamer die Temperatur der äufseren Luft annimmt, und man also, wenn sich diese verändert, die innere Masse des Baumes bisweilen etwas wärmer, bisweilen etwas kälter als die Luft aufserhalb finden wird. De Saussure hat mit grofser Wahrscheinlichkeit vermuthet, dafs Absorbtion von Sauerstoffgas durch die grünen Theile der Pflanzen, wie bei den Thieren, eine Ursache von Wärme-Vertheilung sein könne, aber gewifs kann es ihr nicht zugerechnet werden, weil sie so leicht von dem dünnen Blatte durch die umgebende Nachtluft weggenommen wird. Der einzige Fall, wobei eine Wärme-Entwickelung mit einiger Sicherheit bekannt ist, ist bei dem Befruchtungs-Prozesse, wie ich oben erwähnt habe, und hierbei entwickelt sich Wärme bisweilen in Menge. Hubert hat gefunden, dafs die Blüthen von *Arum cardifolium*, in dem Augenblick, wo sie sich öffnen, eine so starke Wärme entwickeln, dafs 12 solcher, um eine Thermometerkugel gestellter Blumen die Temperatur von +26 bis +62° erhöhten.

Es ist allgemein bekannt, dafs die Pflanzen kein Gefühl und keine Bewegung haben. Einige scheinen gleichwohl mit beiden begabt zu sein, z. B. *Mimosa sensitiva*, *Hedysarum gyrans*, *Dionea muscipula* u. m. a., und sehr viele Pflanzen verändern ihre Stellung nach der Tageszeit. Sehr viele Pflanzen ziehen ihre Blätter zusammen, schliefsen ihre Blumen, verändern ihre Stellung am Abend und gehen wieder auf beim Erscheinen der Morgensonne. Dieſs nannte Linné den Schlaf der Pflanzen. Man hat

Digitized by Google

dieſs zu einem Blumen-Horologium angewendet *). Es scheint wenigstens ein Theil dieser Bewegungen eine Wirkung der Luft-Feuchtigkeit am Abend zu sein, wobei die Abdunstung von der Oberfläche der Pflanze aufhört und die Theile mehr mit Saft erfüllt werden; und sie treffen daher auf gleiche Weise bei Regen ein, so daſs man das Verhalten verschiedener Pflanzen als Wetter-Prophezeiung benutzt. — Pflanzen, welche in wenig erhellten Räumen stehen, wenden sich immer nach der Oeffnung, durch welche das Licht eindringt, was man davon abgeleitet hat, daſs das wärmeerregende Vermögen des Lichts die Fasern auf dieser Seite durch eine stärkere Abdunstung verkürzt; eine Erklärung, die wohl nicht richtig sein möchte, da sonst in nördlichen Climaten alle Pflanzen nach Süden gebogen sein müſsten; dagegen sieht man, daſs bei einzeln stehenden Bäumen die Entwickelung der Aeste in der Krone auf der südlichen Seite üppiger ist, als auf der nördlichen. Verschiedene Pflanzen sind mit schraubenförmig gewundenen Fäden, *(cirrhus)* versehen, womit sie nahestehende Gegenstände umfassen und sich daran festhalten. Man hat diese Windungen ebenfalls der Wirkung des Lichts zugeschrieben, wiewohl dieſs hier weniger leicht einzusehen ist.

Die grünen Theile der Pflanzen sterben jährlich ab, was in den gemäſsigten und kalten Zonen bei Annäherung des Winters eintrifft. Das durch den Frost erstarrte Wasser zerreiſst durch die Ausdehnung des Eises die organischen Gebilde, welche beim nachherigen Schmelzen des Eises zu einer weichen Masse herunterfallen, welche bald die Farbe verändert und zerstört zu werden anfängt.

Die Bäume lassen ihre Blätter fallen, welche sich gerade an der Vereinigung des Blattstieles mit den Zweigen von denselben ablösen, und verändern bisweilen zuvor ihre Farbe in Gelb, Rothgelb oder Roth. Bei allen

*) Vergl. *Hoffberg's inledning till vextrikets kännedom* (Einleitung zur Kenntniſs des Pflanzenreichs) 3 Uppl. p. 43.

Digitized by Google

denjenigen Pflanzen, welche vor Annäherung des Herbstes reife Saamen gegeben haben, stirbt der ganze saamengebende Stengel ab und trocknet aus, indem die Saamen reif wurden, und das Saamentragen ist dabei so bestimmt die Ursache der Vertrocknung des Stengels, daſs Pflanzen mit jährlicher Wurzel (d. h. welche jährlich ausgehen) mehrere Jahre lang am Leben erhalten werden können, wenn man immer den Stengel abschneidet, ehe er in Blüthe geht, worauf die Wurzel nach und nach einen neuen treibt. Man hat sogar hiervon in der Landwirthschaft Vortheil gezogen, indem man z. B. Winter-Roggen so früh säet, daſs er noch vor dem Herbste eine fette Grasmasse giebt, die man abmähet, um sie als Futter zu benutzen, und das nachher Aufwachsende im nächsten Jahre in Saamen gehen läſst. Was das Alter der vieljährigen Pflanzen betrifft, so weiſs man nichts mit Sicherheit darüber. Bei den Sträuchern sterben alte Wurzeln und Stämme, während aus ihnen ausgeschossene neue Wurzeln und Stämme zu leben fortfahren. Hohe Bäume sterben selten an Alter; sieht man einen vertrockneten Baum, so ist er gewöhnlich in Folge von Zufälligkeiten ausgegangen. Die Bäume nehmen beständig an Dicke zu, aber bei einem gewissen Alter stirbt und fault der Kern, und dieſs nimmt beständig zu, bis daſs zuletzt nur das zunächst der Rinde sitzende Holz frisch ist, wo dann der Baum gewöhnlich durch Stürme abgebrochen und umgeworfen wird, und ausgeht.

Nähere Bestandtheile der Pflanzen.

Die Anzahl der einzelnen, in dem Pflanzenreich gebildeten Stoffe ist sehr groſs; der gröſste Theil davon ist vielleicht noch unbekannt. Die im Thierreiche erzeugten Stoffe sind dagegen bei weitem nicht so mannigfaltig. Gewisse Stoffe sind allen Pflanzen gemeinschaftlich, und scheinen das Material zu sein, woraus die anderen nachher bereitet werden sollen. Solche sind Zucker, Gummi,

Digitized by Google

Stärke, einige Säuren, der grüne Farbstoff der Blätter u. s. w., wiewohl auch diese bisweilen bei ungleichen Geschlechtern veränderlich sind. Einige Stoffe sind gewissen natürlichen Ordnungen eigenthümlich, andere gewissen Geschlechtern, und seltener ist ein Pflanzenstoff blofs einer einzigen Species eigenthümlich. Ich habe in dem Vorhergehenden erwähnt, dafs die näheren Bestandtheile der Pflanzen, z. B. Zucker, fette Oele, flüchtige Oele, für sich eigene Genera ausmachen, in welchen sich mehrere Species finden; z. B. von Zucker kennen wir den Rohr-, Trauben-, Manna- und noch mehrere Arten von Zucker; von fetten Oelen ist die Anzahl der Arten noch gröfser. Es ist noch nicht möglich, durch Versuche mit voller Gewifsheit auszumitteln, ob diese ungleichen Species von einer und derselben Art Stoffen von der Ungleichheit in den Proportionen ihrer Elemente herrühren, oder ob sie vielleicht von einer gröfseren oder kleineren Menge fremder Körper herrühren, die innig mit dem gemeinschaftlichen, allen Species gleichen Hauptstoffe verbunden sind, wie es durch Chevreul's Versuche höchst wahrscheinlich geworden ist, dafs der Gerbstoff aus einem eigenen, mit einer Säure verbundenen Extract besteht, welche erstere bald die eine, bald die andere sein kann, und am häufigsten Gallüpfelsäure ist. Dieses Verhältnifs zur völligen Gewifsheit ausgemacht zu haben, wäre für die Pflanzenchemie, zumal für die Lehre von der atomistischen Zusammensetzung der Stoffe, von der höchsten Wichtigkeit, und ich werde später darauf zurückkommen.

Die Ordnung, in welcher die Pflanzenstoffe abgehandelt werden, kann gleichgültig sein, wenn sie nur auf ein Prinzip gegründet ist. Das Richtigste wäre wohl, zuerst solche Stoffe abzuhandeln, welche allen Pflanzen gemein sind, darauf solche, welche gröfseren oder kleineren Pflanzengruppen angehören, und zuletzt diejenigen, welche nur einzelnen Species zukommen; so lange aber nicht die Art, wie die specielleren Stoffe aus den allgemeineren gebildet werden, bekannt ist, bleibt eine solche Eintheilung ohne besonderen Vortheil. Um die elektro-

Digitized by Google

chemische Ordnung zu befolgen, welche für die Aufstellung der unorganischen Natur vielleicht das einzige richtige Prinzip ist, wiewohl sie weniger leicht auf die organische anwendbar ist, will ich die Pflanzenstoffe in drei Hauptklassen eintheilen: saure, basische und indifferente.

Unter der ersten Klasse, oder den sauren, verstehe ich solche, welche auf blaue Pflanzenfarben sauer reagiren, mehr oder weniger deutlich sauer schmecken, und mit Salzbasen unorganischen Ursprungs neutrale Salze bilden, also mit einem Wort Pflanzensäuren.

Die zweite Klasse, oder die basischen Pflanzenstoffe, umfaſst die sogenannten Pflanzenalkalien, oder richtiger, die vegetabilischen Salzbasen, welche erst seit 1816 entdeckt wurden, und wovon wir also wahrscheinlich nur erst eine sehr geringe Anzahl kennen, im Vergleich mit allen, welche existiren, und die mit der Zeit wahrscheinlich entdeckt werden.

Die dritte Klasse, oder die indifferenten, ist die gröſste. Sie begreift alle solche Stoffe, welche nicht deutlich sauer oder basisch sind. Es fehlt ihnen dessen ungeachtet nicht die Verwandtschaft zu stärkeren Säuren und Basen, sie heben aber nicht durch die Vereinigung mit diesen ihre Eigenschaften als Säure oder als Salzbasis auf. Zu dieser Klasse gehören Zucker, Gummi, Stärke, Oele, Indigo u. s. w.

1. Klasse. Pflanzensäuren.

Mehrere Pflanzensäuren sind dem gröſseren Theile der Pflanzen gemein, z. B. Essigsäure, Aepfelsäure, Citronsäure u. a. Diese zeichnen sich im Allgemeinen dadurch aus, daſs sie starke Säuren, mit einer groſsen Sättigungscapacität, sind. Andere dagegen gehören nur gewissen Pflanzengeschlechtern an, z. B. die Chinasäure. Freie Pflanzensäuren finden sich meist in Früchten und dem gröberen zelligen Gewebe, welches ihr Fleisch ausmacht, und bisweilen in Pflanzenblättern, die dann von

Digitized by Google

solcher Natur sind, dafs sie jährlich abfallen. Man findet sie dagegen niemals in Saamen, in Wurzeln oder in herzblattlosen Pflanzen. Mit Kalk oder Kali gesättigt, findet man sie in den Pflanzensäften in allen Theilen der Pflanzen.

Die Anzahl dieser Säuren ist sehr grofs. Wir kennen schon mehr als 20 davon, und fast jede gut ausgeführte Analyse eines zuvor nicht bekannten Pflanzenstoffes macht uns mit neuen bekannt. Es ist einleuchtend, dafs in dem Grade, als die Anzahl derselben zunimmt, das Interesse der ausführlichen Kenntnifs einer jeden einzelnen Säure in chemischer Hinsicht vermindert wird, und dafs, wenn auch alle die Säuren, welche jetzt hinsichtlich ihrer Eigenschaften mehr oder weniger gut untersucht sind, vollständig gekannt wären, eine so ausführliche Beschreibung derselben, wie von den unorganischen Säuren, für den Leser doch nicht von Interesse sein würde. Die allgemeinen Pflanzensäuren dagegen interessiren eben so sehr, wie die unorganischen; sie werden, wie diese, bei chemischen Versuchen als Reagentien angewendet, und ihre Salze sind oft von einer bedeutenden technischen oder medicinischen Anwendbarkeit. Ich habe dieselben daher schon früher abgehandelt. Sie sind: Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure, Galläpfelsäure, Benzoësäure. Ich werde mich also hier auf die Beschreibung der weniger allgemeinen Säuren beschränken. Diejenigen Säuren dagegen, welche sich nicht fertig gebildet in der Natur vorfinden, sondern durch Einwirkung chemischer Reagentien aus Pflanzenstoffen erzeugt werden, wie die Talgsäure, Oelsäure, Margarinsäure, Kampfersäure, Korksäure u. a., werde ich bei den Substanzen abhandeln, woraus sie entstehen.

Chinasäure. *(Acidum kinicum.)*

Diese Säure wurde von Vauquelin entdeckt. Man glaubte gefunden zu haben, dafs ein aus der Chinarinde von Deschamps zu Lyon bereitetes Salz die fieberver-

Digitized by Google

treibende Kraft der China habe; dieses Salz wurde von Vauquelin analysirt, welcher es aus Kalkerde in Verbindung mit einer Säure zusammengesetzt fand, welcher er den Namen *Acidum kinicum* gab. Diese Säure ist wahrscheinlich, aufser in der Rinde des Chinabaumes, noch in mehreren anderen Rinden enthalten; ich habe sie im Splinte der Tanne gefunden, und halte es für wahrscheinlich, dafs sie ein Bestandtheil des Splintes der meisten Baumarten ist.

Aus der Chinarinde erhält man sie auf folgende Art: Die Rinde wird so lange mit kaltem Wasser ausgezogen, als dieses noch etwas auflöst, worauf die Flüssigkeit zur Extractdicke abgedampft wird. Dieses wird dann mit Alkohol übergossen, welcher eine braune, zähe Materie ungelöst läfst, die man mit Alkohol wohl abwäscht. Man löst sie dann in Wasser auf, filtrirt, dampft zur Consistenz von Syrup ab, und läfst sie an einem warmen Orte eine Woche lang stehen. Während dessen schiefst aus der Auflösung ein bräunliches Salz in tafelförmigen Krystallen an. Die nicht mehr krystallisirende Flüssigkeit wird abgegossen, die Krystalle auf Löschpapier getrocknet und dann umkrystallisirt, bis sie farblos erhalten werden. Diese Krystalle sind chinasaure Kalkerde. Pelletier und Caventou schreiben vor, eine Infusion von China mit kaustischer Talkerde zu kochen, von der man so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit die Farbe verloren hat und nur noch gelb ist. Sie wird nun zur Consistenz von Syrup abgedampft und einige Tage lang stehen gelassen, wobei sie in körnigen Krystallen anschiefst. Diese werden mit Alkohol ausgezogen, welcher ein fast farbloses Salz von chinasaurer Talkerde ungelöst läfst. Dieses Salz wird in Wasser aufgelöst, die Talkerde mit Kalkerde niedergeschlagen, deren Ueberschufs nachher mit Kohlensäure abgeschieden wird, und das Kalksalz zum Anschiefsen abgedampft. Auf diese Art erhält man weit mehr chinasaure Kalkerde als auf die vorige. Zur Gewinnung der Säure aus dem Kalksalze schreibt Vauquelin die Zersetzung mit Oxalsäure vor, von der man so viel zu-

Digitized by Google

setzt, daſs die Kalkerde gerade ausgefällt wird. Dieſs ist schwer, wenn nicht unmöglich. Ich habe diese Säure auf die Weise dargestellt, daſs die braune, in Alkohol unauflösliche Substanz, in Wasser aufgelöst, mit frisch gefälltem Thonerdehydrat vermischt und damit so lange digerirt wurde, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden war, worauf die Auflösung zum Anschieſsen abgedampft wurde. Das in Wasser aufgelöste Salz wurde mit basisch essigsaurem Bleioxyd zersetzt, und der Niederschlag, welcher basisch chinasaures Bleioxyd ist, darauf mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Nur auf diese Weise kann man sicher sein, daſs die Säure frei von Kali sei, weil das in Alkohol unauflösliche Salz aus der Chinarinde neben dem Kalksalze eine nicht unbedeutende Portion chinasaures Kali enthält. Aus dem Tannensplint wird diese Säure ganz auf dieselbe Art, wie aus der Chinarinde erhalten; aber das Kalksalz aus jenem hält kein chinasaures Kali, und hat einen kleinen Ueberschuſs an Säure, der mit Ammoniak gesättigt werden muſs, um eine kleine Menge phosphorsaure Kalk- und Talkerde abzuscheiden, die darin aufgelöst sind; wenn man aber aus der China $2\frac{1}{2}$ Procent in Alkohol unlöslicher chinasaurer Salze erhält, so erhält man aus dem Tannensplint nur $\frac{1}{2}$ Procent. Deschamps gab an, man erhalte aus 100 Th. Chinarinde bis zu 7 Procent gereinigtes Salz; ich erhielt indessen daraus zusammen nicht mehr als $2\frac{1}{2}$ Procent in Alkohol unlöslicher Materie *).

Auf eine dieser Arten bereitet, erhält man die Chinasäure mit Wasser verdünnt; dasselbe wird abgedampft, wobei sie gewöhnlich gelb wird, und zuletzt einen scharfen und rein sauren Syrup zurückläſst, aus dem Vauquelin Krystalle erhielt, als er ihn, eine Woche lang stehen gelassen, schnell umrührte, wobei die Säure in divergirenden Blättern anschoſs. Ich habe sie nicht krystal-

*) Ich erlaube mir übrigens auf meine vergleichende Untersuchung der Chinarinde und des Tannensplintes zu verweisen in *Afh. i Fysik, Kemi och Mineral. III.* 347.

Digitized by Google

lisirt gesehen. Sie ist nicht flüchtig. Bei der trocknen Destillation giebt sie Wasser, welches freie Säure enthält, brenzliches Oel, und hinterläfst eine poröse Kohle. Ammoniak findet sich nicht unter den Destillationsproducten. In ihrem Verhältnisse zu den Salzbasen zeichnet sich die Chinasäure dadurch aus, dafs sie mit den meisten in Wasser auflösliche Salze giebt, so dafs die chinasauren Salze nicht von neutralen Blei- oder Silber-Salzen gefällt werden, und die freie Säure fällt nicht die Salze von Quecksilberoxydul, Chromoxyd, Kupferoxyd, Manganoxydul u. a., nicht einmal Chlorgold. Diese Eigenschaft, so wie die, von basischen Bleisalzen gefällt zu werden, und dafs ihre neutralen Salze, mit Alkalien und Erden zur Basis, in Alkohol unauflöslich sind, unterscheiden diese Säure von anderen Pflanzensäuren.

Von chinasauren Salzen sind sehr wenige untersucht. Das einzige, bis jetzt etwas bekannte ist die chinasaure Kalkerde, deren Darstellung schon angeführt wurde. Dieses Salz krystallisirt schwierig; dampft man es zu sehr ab, so trocknet es zu einer gummiartigen Masse ein. Wird seine Auflösung sich selbst überlassen, so schiefst es in geschoben vierseitigen etwas biegsamen Blättern an; sie sind fast geschmacklos und lösen sich in 5 Th. kalten Wassers auf. Chinasaure Talkerde, deren Darstellung bereits erwähnt wurde, ist in Wasser leicht auflöslich, und schiefst nur schwierig und beim freiwilligen Verdampfen in Krystallen an.

Brenzliche Chinasäure, *Acidum pyrokinicum.* Pelletier und Caventou fanden, dafs, wenn die Chinasäure destillirt wird, mit dem brenzlichen Oel saure und stechende Dämpfe übergehen, die sich in der Vorlage condensiren, und dafs sich im Retortenhalse einige Krystalle absetzen. Die Säure des Destillats, so wie diese Krystalle, sind diese brenzliche Säure. Man löst die Krystalle in dem sauren Wasser auf, filtrirt durch nasses Papier vom Oele ab, und dampft die Flüssigkeit zur Krystallisation ab, worauf die Säure beim Erkalten in strahligen, divergirenden, fast farblosen Krystallen anschiefst,

Digitized by Google

die man durch wiederholte Krystallisation noch weifser erhält. Diese Säure bildet mit den Alkalien, der Baryterde und Kalkerde leicht auflösliche, mit Bleioxyd und Silberoxyd aber schwer auflösliche Salze, und die neutralen Salze der beiden letzteren werden von brenzlicher Chinasäure schwach gefällt. Die ausgezeichnetste Eigenschaft dieser Säure ist, mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen schönen grünen Niederschlag zu geben, und sie ist ein so empfindliches Reagens für Eisenoxydul, dafs sie von Kalkerde oder Baryterde, welche mit Eisen verunreinigt sind, eine grüne Farbe bekommt. Sie trübt nicht die Auflösung von weinsaurem Antimonoxyd-Kali.

Mekonsäure. *(Acidum meconicum.)*

Diese Säure wurde zugleich mit dem Morphin, mit welchem sie im Opium verbunden ist, von Sertürner entdeckt. Den Namen Mekonsäure leitete er von *Meconium* ab, womit man in der Pharmacie die schlechteren Arten von Opium zu bezeichnen pflegt. Bis jetzt hat man dieselbe in keinem anderen Pflanzenstoffe gefunden. Sertürner erhielt die Mekonsäure auf folgende Art: Das Opium wurde mit Wasser ausgezogen, und das Morphin mit kaustischem Ammoniak gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Chlorbaryum vermischt, der Niederschlag wohl gewaschen und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die Auflösung wurde bis zur Krystallisation der Mekonsäure abgedampft, die Krystalle wurden herausgenommen, gut getrocknet und sublimirt.

Robiquet, welcher gefunden zu haben glaubte, dafs nach dem Verfahren von Sertürner viel Säure unausgefällt in der Opium-Infusion bleibe, schreibt vor, dieselbe mit 2 Procent vom Gewicht des Opiums kaustischer Talkerde zu kochen, wodurch das Morphin von der Mekonsäure geschieden, und zugleich mit mekonsaurer Talkerde und gefärbten extractiven Stoffen gefällt wird. Der Niederschlag wird zuerst, zur Ausziehung dieser färbenden Stoffe, mit kaltem Spiritus behandelt, darauf mit kochen-

Digitized by Google

dem, absolutem Alkohol, welcher das Morphin auszieht, und zuletzt wird er in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Diese saure Flüssigkeit ist braun; sie wird nun mit Chlorbaryum gefällt, wodurch ein in's Rosenrothe ziehender Niederschlag erhalten wird, der aus schwefelsaurer und mekonsaurer Baryterde besteht, verbunden mit einem färbenden Stoff, welcher ihn in Wasser unauflöslicher macht, als er in seinem reinen Zustande sein würde. Dieser Niederschlag wird wohl gewaschen, und hierauf lange mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, worauf man die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation abdampft; die Krystalle bilden dendritische oder feine divergirende Nadeln von brauner Farbe; sie werden schnell mit etwas kaltem Wasser abgespült, gut getrocknet und in einer Glasretorte mit flacher Kugel und weitem Halse bei sehr gelinder, aber lange fortgesetzter Hitze sublimirt, weil bei einer stärkeren der mit der Säure verbundene, nicht flüchtige Farbestoff zerstört wird und ein brenzliches Oel erzeugt, welches das Sublimat verunreinigt. Im Allgemeinen sublimirt diese Säure eben so leicht wie Benzoësäure.

Die sublimirte Säure ist farblos. Sie bildet gewöhnlich, wenn man die Sublimation in einem Kolben vornimmt, wo das Sublimat so leicht schmilzt und wieder herunter rinnt, auf der inneren Fläche des Glases eine, den Eisblumen auf den Fensterscheiben ähnliche krystallinische Kruste; wird sie aber in einer Retorte sublimirt, wo dieſs nicht geschehen kann, so erhält man sie entweder in langen Nadeln, in vierseitigen Blättern oder in sehr ausgezogenen Octaëdern. In Wasser aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft, schieſst sie in Schuppen an. Sie schmilzt zwischen + 120° und 125°, und flieſst wie ein Oel; bei dieser Temperatur fängt sie an sich zu verflüchtigen, und verdampft ohne Zersetzung und Rückstand, wenn die Hitze nicht zu stark wird. Sie hat einen sauren, kühlenden, hintennach bitteren Geschmack. Sie ist in Alkohol auflöslich. Mit der Auflösung von Goldchlorid vermischt und erhitzt, wird sie zersetzt, und es schlägt sich metallisches Gold nieder. Ein ausgezeichneter Cha-

Digitized by Google

rakter dieser Säure, wodurch sie sich von allen übrigen ihr ähnlichen Säuren unterscheidet, ist, dafs sie den Eisenoxydsalzen, und sogar, nach Vogel, der Dinte und dem damit Geschriebenen eine rothe Farbe ertheilt, ganz ähnlich derjenigen, welche durch Schwefelcyanwasserstoffsäure entsteht. Bei medico-legalen Untersuchungen benutzt man diese Reaction auf Eisenoxydsalze, um Vergiftungen mit Opium zu entdecken. Die Zusammensetzung der Mekonsäure ist noch nicht näher bestimmt. Eben so unbekannt ist ihre Sättigungscapacität. Sie scheint, aus einigen, mit ihren Salzen angestellten Analysen zu schliefsen, sehr grofs zu sein; sie stimmen aber nicht so mit einander überein, dafs man sie für richtig halten könnte.

Die mekonsauren Salze sind von Sertürner, Choulant und John untersucht worden. In der Glühhitze werden sie zersetzt und die Mekonsäure zerstört. Im Allgemeinen sind sie in Alkohol unauflöslich. Mekonsaures Kali schiefst in Tafeln und Blättern an, ist in 2 Th. kalten Wassers auflöslich und enthält Krystallwasser. Mekonsaures Natron erhält man, nach Sertürner, wenn eine spirituose Infusion von Opium mit einer spirituosen Auflösung von essigsaurem Natron vermischt wird, wobei es sich niederschlägt und mit Alkohol gewaschen werden kann. Auch wird es aus der mekonsauren Baryterde erhalten, wenn diese mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron in Wasser digerirt wird. Dieses Salz bedarf zur Auflösung 5 Th. Wassers, und schiefst nach dem Abdampfen in feinen Nadeln an. Es enthält viel Krystallwasser. Nach John's Versuchen giebt es ein saures und ein basisches mekonsaures Natron, welche beide krystallisirbar und in Wasser leicht auflöslich sind. Das basische Salz verwittert in der Luft. Mekonsaures Ammoniak schiefst in vierseitigen Prismen an, löst sich in dem $1\frac{1}{2}$fachen seines Gewichts Wasser auf, verliert beim Erhitzen Wasser, und läfst sich dann ohne Zersetzung sublimiren. Mekonsaure Baryterde ist in Wasser schwer auflöslich; Barytwasser wird jedoch nicht von Mekonsäure gefällt. Ihre Unauflöslichkeit beim Ausfäl-

Digitized by Google

len aus dem Opiumextract rührt von Einmengung anderer Stoffe her. Mekonsaure Kalkerde schiefst in strahligen Krystallen an, enthält Krystallwasser und bedarf 8 Th. Wassers zur Auflösung. Mit Ueberschufs an Säure schiefst sie in Prismen an und ist in Wasser schwerlöslich. Mekonsaure Talkerde ist neutral schwer auflöslich; das saure Salz ist leicht auflöslich; schiefst in glänzenden, durchsichtigen, platten Nadeln an; schmeckt sauer und zugleich bitter. Mekonsaures Silberoxyd bildet einen unauflöslichen, hellgelben Niederschlag. Quecksilbersalze werden nicht von mekonsauren gefällt. Mekonsaures Kupferoxyd bildet einen smaragdgrünen, und mekonsaures Bleioxyd einen weifsen Niederschlag. Mekonsaures Eisenoxydul giebt ein leicht auflösliches ungefärbtes Salz, das an der Luft, und noch schneller durch Zusatz von Salpetersäure, roth wird. Mekonsaures Eisenoxyd bildet ein auflösliches, schön rothes Salz, das im Sonnenlichte, durch schweflichte Säure und durch Zinnoxydul die rothe Farbe verliert, sie aber durch Oxydation wieder bekommt. Goldchlorid zerstört, nach Vogel, nicht seine rothe Farbe, wodurch es sich von dem rothen Schwefelcyaneisen unterscheidet, das dadurch gelb wird.

Lactucasäure.

Diese Säure ist neuerlich von Pfaff im Safte von *Lactuca virosa* gefunden worden. Sie soll erhalten werden, wenn man den ausgepreſsten und geklärten Saft mit schwefelsaurem Kupferoxyd oder essigsaurem Bleioxyd fällt, und den Niederschlag nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, worauf man die wäfsrige Lactucasäure abdampft. Sie schiefst in farblosen Krystallen an, ist scharf sauer und gleicht der Oxalsäure, von der sie sich jedoch dadurch unterscheidet, dafs sie neutrale Eisenoxydulsalze reichlich mit grüner, und das schwefelsaure Kupferoxyd mit brauner Farbe fällt. Mit Talkerde giebt sie ein schwer auflösliches Salz. Im Uebrigen sind ihre Verhältnisse nicht näher untersucht.

Senf-

Digitized by Google

Senfsäure. *(Acidum sinapicum.)*

Diese Säure wurde von Henry d. j. und Garot entdeckt. Sie kommt in der Natur in verschiedenen Cruciferen, in mehreren Theilen aber vorzüglich im Saamen derselben vor. Henry und Garot fanden sie zuerst in dem ausgepreſsten Oele vom Senf, und da sie zugleich fanden, daſs Schwefel einen Bestandtheil derselben ausmacht, so nannten sie dieselbe *acide sulfosinapique;* mit dem Namen aber anzudeuten, daſs die Säure Schwefel enthält, halte ich für ganz überflüssig.

Die Säure wird auf folgende Art erhalten: Das ausgepreſste fette Oel von Senfsaamen, zumal vom gelben, welcher am meisten giebt, wird kalt einige Wochen lang mit dem 1½fachen seines Gewichts Alkohol von wenigstens 0,827 oder noch stärkerem, zusammengestellt, und das Gemische während dessen öfters umgeschüttelt. Nachdem der Alkohol abgegossen ist, wird er mit etwas Wasser vermischt und die Hälfte vom Alkohol abdestillirt. Beim Erkalten schieſsen perlmutterglänzende Schuppen an, die ein vom Alkohol aufgenommenes krystallinisches Fett sind. Die Flüssigkeit wird abgegossen, von diesem Fett befreit und freiwillig verdampfen gelassen, worauf die Säure unrein in Gestalt einer körnig angeschossenen, röthlichen Masse zurückbleibt. Sie enthält nun einen fetten Stoff, den man mit Aether auszieht, indem man sie damit zu wiederholten Malen in einer verschlossenen Flasche macerirt; die ersten Antheile Aether färben sich von dem aufgelösten Fett carminroth. Sobald der Aether nichts mehr aufnimmt, wird das übriggebliebene in wenigem Wasser aufgelöst, filtrirt, und freiwillig verdampfen gelassen, oder im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedampft. Die gereinigte Senfsäure schieſst dann in kleinen glänzenden, halb kugelförmigen, krystallinischen Gruppen oder in kleinen sternförmigen Figuren an, ähnlich dem moirirten Eisenblech. Die krystallisirte Säure hat eine schwach gelbliche Farbe, schmeckt bitter, stechend, und riecht schwefelartig. Sie röthet nicht die Lackmus-

Digitized by Google

tinctur, sondern bleicht sie, gerade so wie eine Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes; aber eine Malvenblumen-Tinctur wird davon geröthet. Ob diese Krystalle eine wasserhaltige Säure sind, ist unbekannt. Sie ist sowohl in Wasser als in Alkohol, und auch in geringer Menge in Aether auflöslich. Die Auflösung kann vollkommen eingetrocknet werden, und die trockne Säure wird von einer Temperatur, welche nicht über $+110°$ geht, nicht zersetzt. In der trocknen Destillation wird sie zersetzt, ein kleiner Theil der Säure sublimirt sich unverändert, das meiste wird zerstört und bildet Kohlensäure, Schwefelwasserstoffgas und Ammoniak, und hinterläfst Kohle. Auch wenn eine Auflösung der Säure in Wasser bei Zutritt der Luft längere Zeit gekocht wird, zersetzt sie sich, und ein über die Auflösung gehängtes, mit einem Bleisalze bestrichenes Papier schwärzt sich durch Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, und dieſs ist die Ursache, weshalb metallische Destillationsgefäfse sich schwärzen, wenn man darin Wasser über Senf oder Meerrettig destillirt. — Diese Säure ist wegen ihrer Zusammensetzung höchst merkwürdig; sie besteht nämlich aus nicht weniger als 5 einfachen Körpern, und enthält, aufser den gewöhnlichen drei Elementen der Pflanzensäuren, auch Stickstoff und Schwefel. Durch Zersetzung der Senfsäure mittelst Königswasser wurde der Schwefelgehalt mit einiger Sicherheit zu 17,33 Procent vom Gewichte der Säure bestimmt. Im Uebrigen fanden Henry und Garot, dafs die Säure in 100 Th. enthält 11,91 Th. Sauerstoff, 49,5 Th. Kohlenstoff, 8,3 Th. Wasserstoff und 12,96 Th. Stickstoff. Diese letzteren Angaben möchten jedoch nicht so zuverlässig wie der Schwefelgehalt sein. Die Sättigungscapacität dieser Säure ist nicht ausgemittelt, und fiel für die Salze verschiedener Basen ungleich aus, vermuthlich weil der Krystallwasser-Gehalt des Salzes zur Säure gerechnet wurde, und die höchste, welche Henry und Garot fanden, war beim Natronsalze, nämlich 2,46, was $\frac{1}{2}$ vom Sauerstoff der Säure ist. — Man kann wohl fragen, ob diese Säure wirklich eine selbstständige Säure sei, oder

Digitized by Google

ob sie vielleicht eine Verbindung von unterschweflichter Säure mit einer organischen Materie sein könnte, analog mehreren Verbindungen der Säuren des Schwefels mit organischen Stoffen, die ich später erwähnen werde, und die sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol, Holz, brenzliches Oel, Naphthalin u. a. bilden, die nicht von Salzbasen zersetzt werden, sondern die organische Materie mit in die Salze nehmen, welche sie bilden.

Die senfsauren Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden sind farblos, und durch einen eigenen bitteren Geschmack ausgezeichnet. Senfsaures Kali und senfsaures Natron schiefsen beim freiwilligen Verdampfen in kleinen Krystallgruppen von der Gröfse von Hirsenkörnern an. Senfsaures Ammoniak bildet kleine durchsichtige, wie es scheint octaëdrische Krystalle. Senfsaure Baryterde schiefst theils in kleinen, in der Luft verwitternden Nadeln, theils in einer warzigen Masse an, und ist in Wasser sehr leicht auflöslich. Senfsaure Strontianerde gleicht dem Baryterdesalz, hat aber weniger Anlage zu krystallisiren. Senfsaure Kalkerde ist sehr leicht auflöslich und schiefst warzig an. Die Senfsäure färbt neutrale Eisenoxydsalze purpurroth, und diese Reaction ist so empfindlich, dafs man auch sehr kleine Mengen dieser Säure dadurch entdeckt. Henry und Garot zeigten mittelst dieser Reaction, dafs die Senfsäure in dem Saamen von Meerrettig, Rothkohl, Rüben, Radisern, und in dem in Glasgefäfsen über Meerrettig destillirten Wasser vorkomme. Dagegen fand sie sich nicht in dem Saamen oder dem Kraut von Kresse oder *Cochlearia*. Die Senfsäure fällt eine Auflösung von basisch essigsauren Bleioxyd, von salpetersauren Quecksilberoxydul und salpetersauren Silberoxyd, die beiden letzteren in Gestalt von käsigen Flocken, die sich bei der Siedhitze zersetzen und schwärzen. Der Niederschlag mit Silberoxyd wird nicht von Salpetersäure aufgelöst. Die Senfsäure färbt eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd grün, und schlägt nach einer Weile ein weifses Präzipitat daraus nieder.

Digitized by Google

Schwammsäure. *(Acidum fungicum.)*

Diese Säure wurde von Braconnot entdeckt. Sie kommt in einem grofsen Theil der Schwämme vor; theils frei, wie in *Peziza nigra*, theils als schwammsaures Kali, wie in *Hydnum hybridum*, *H. repandum*, *Boletus juglandis*, *B. pseudoigniarius*, *Merulius cantharellus*, *Phallus impudicus* u. a. Diese Säure wird auf folgende Weise dargestellt: Der Schwamm (Braconnot machte den Versuch mit *Boletus juglandis*) wird zerstofsen, der Saft ausgepreſst und erhitzt, bis das vegetabilische Eiweifs geronnen ist, dann wird filtrirt und bei gelinder Wärme zur Syrups-Consistenz abgedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol vermischt, welcher das schwammsaure Kali unaufgelöst läfst, das mit Alkohol gut gewaschen wird. Man erhält eine braune Masse unaufgelöst, die in Wasser aufgelöst, filtrirt und mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt wird. Der Niederschlag, welcher unreines schwammsaures Bleioxyd ist, wird mit Schwefelsäure zersetzt, die mit dem 10fachen ihres Gewichts Wasser verdünnt ist. Die so erhaltene Schwammsäure wird mit Ammoniak gesättigt und zur Krystallisation abgedampft, was mehrere Male wiederholt werden mufs, um sie von allen aus dem Schwamm mitfolgenden Materien zu befreien. Sobald man das schwammsaure Ammoniak vollkommen farblos erhalten hat, wird es wieder in Wasser aufgelöst und mit Bleizucker gefällt, worauf man den Niederschlag gut auswäscht, und entweder mit schwacher Schwefelsäure oder mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die filtrirte saure Flüssigkeit wird zur Syrups-Consistenz abgedampft.

Diese Säure ist farblos, scharf sauer, läfst sich nicht krystallisirt erhalten, und zerflieſst wieder nach dem Eintrocknen.

Schwammsaures Kali und Natron sind beide in Wasser sehr leicht auflöslich, können nicht krystallisirt erhalten werden, und sind in Alkohol unauflöslich. Schwammsaures Ammoniak krystallisirt leicht mit Ueberschufs an Säure in grofsen regelmäfsigen sechsseitigen

Digitized by Google

Prismen. Ist in 2 Th. kalten Wassers löslich. Schwammsaure Baryterde bildet beim Abdampfen eine krystallinische Salzmasse, und ist in 15 Th. kalten Wassers löslich. Schwammsaure Kalkerde ist in Wasser schwer auflöslich, von dem sie, bei gewöhnlicher Temperatur, 80 Th. bedarf. Beim Abdampfen schiefst sie in kleinen vierseitigen, in der Luft unveränderlichen Prismen an. Schwammsaure Talkerde schiefst in körnigen, in Wasser leicht auflöslichen Krystallen an. Schwammsaure Thonerde trocknet zu einer gummiartigen Masse ein. Eben so schwammsaures Manganoxydul. Schwammsaures Zinkoxyd schiefst in leicht auflöslichen Parallelepipeden an. Schwammsaures Bleioxyd wird als ein weifses unauflösliches Pulver gefällt, wenn Schwammsäure oder eines ihrer Salze in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd getropft wird. Der Niederschlag ist in Essigsäure auflöslich. Schwammsaures Silberoxyd ist in Wasser unauflöslich, aber in einem Ueberschufs von Säure so leicht auflöslich, dafs es nicht von freier Schwammsäure aus salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird.

Boletsäure. *(Acidum boleticum.)*

Diese Säure wurde ebenfalls von Braconnot entdeckt. Sie kommt im *Boletus pseudoigniarius* vor, aus dem er sie auf folgende Art erhielt: Der, bis zur Syrupsconsistenz abgedampfte, ausgepreſste Saft wurde mit Alkohol behandelt, der eine weifse Materie unaufgelöst liefs. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde dieselbe in Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt. Der mit Wasser angemachte Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und die so erhaltene verdünnte Säure abgedampft, wobei sie in Krystallen anschofs und eine sehr saure Mutterlauge hinterliefs, die aus Schwammsäure und Phosphorsäure bestand. Die Krystalle wurden wieder in Alkohol aufgelöst, welcher ein Kalksalz zurückliefs, und als diese Auflösung abgedampft wurde, erhielt er die Säure in noch reineren Krystallen.

Digitized by Google

Die Boletsäure ist weiſs, bildet vierseitige prismatische Krystalle von saurem Geschmack, ähnlich dem von Weinstein, röthet Lackmus, verändert sich nicht an der Luft, knirscht wie Sand zwischen den Zähnen und bedarf 180 Th. Wassers von +20°, aber nur 45 Th. Alkohol zur Auflösung. Sie ist flüchtig und läſst sich dem gröſsten Theil nach unverändert sublimiren, wobei sie theils ein Mehl, theils vierseitige Nadeln bildet; gegen das Ende der Operation kommt jedoch etwas brenzliches Oel und eine stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Sie zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, das Eisenoxyd vollkommen aus seinen Salzen auszufällen, das Oxydul aber fällt sie nicht.

Boletsaures Kali krystallisirt schwierig, ist leicht in Wasser auflöslich, aber unauflöslich in Alkohol. Boletsaures Ammoniak schieſst leicht in vierseitigen, in der Luft unveränderlichen Prismen an; bei höherer Temperatur schmilzt es, bläht sich auf und sublimirt sich dann. Boletsaure Baryterde ist sowohl in Wasser als in Salpetersäure schwer auflöslich. Sie krystallisirt, schmeckt schwach säuerlich, brennt, auf glühendes Eisen geworfen, mit rother Flamme und Knistern. Boletsaure Kalkerde bedarf 100 Th. kalten Wassers zur Auflösung, und schieſst in vierseitigen Prismen an. Boletsaure Thonerde ist in Wasser auflöslich. Eben so boletsaures Manganoxydul. Boletsaures Eisenoxydul ist in Wasser auflöslich; die freie Säure löst das Eisen mit Wasserstoffgas-Entwickelung auf; die Auflösung ist gelblich und trübt sich bald an der Luft. Boletsaures Eisenoxyd wird sowohl von der freien Säure als ihren Salzen niedergeschlagen, wenn sie mit Auflösungen von Eisenoxydsalzen vermischt werden; der Niederschlag ist rostroth, und die Ausscheidung des Oxydes auf diese Art vollkommen. Die Zukunft wird zeigen, welche Anwendung man hiervon in der chemischen Analyse wird machen können. Boletsaures Bleioxyd ist unauflöslich, löst sich aber in einem Ueberschuſs von Säure auf. Die freie Säure fällt salpetersaures Bleioxyd, beim Umschüt-

Digitized by Google

teln löst sich aber der Niederschlag wieder auf. Boletsaures Kupferoxyd ist schwer auflöslich, und schlägt sich nach einer Weile, wenn man es durch doppelte Zersetzung bildet, in feinen, seidenglänzenden Nadeln nieder. Boletsaures Silberoxyd ist unauflöslich; auch die freie Säure fällt das salpetersaure Silberoxyd, aber ein Ueberschufs von Säure löst es wieder auf.

Igasursäure. *(Acidum igasuricum.)*

Diese Säure wurde von Pelletier und Caventou bei der Analyse verschiedener Strychnos-Arten entdeckt, nämlich *Ignatii*, *Nux vomica* und *colubrina* (Schlangenholz), in welchen sie mit Strychnin verbunden ist. Der Name der Säure ist vom Malayischen Namen der Ignatiusbohne genommen *).

Man erhält sie am besten auf folgende Art: Geraspelte Krähenaugen *(Nux vomica)*, oder besser Ignatiusbohnen werden zuerst mit Aether und hierauf mit Alkohol ausgezogen. Die Auflösung in Alkohol wird abgedampft, mit Wasser vermischt, filtrirt und das Durchgelaufene hierauf mit kaustischer Talkerde digerirt, welche das Strychnin fällt und mit der Igasursäure ein unauflösliches Salz bildet. Diese unaufgelöste Masse wird zuerst mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und hierauf so lange mit Alkohol gekocht, als dieser noch Strychnin auflöst. Hierauf wird der Rückstand mit einer grofsen Menge Wassers gekocht, welches die igasursaure Talkerde auflöst, worauf man die filtrirte heifse Auflösung mit essigsaurem Bleioxyd fällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Beim Abdampfen bildet die saure Flüssigkeit einen bräunlichen Syrup, aus welcher nach einiger Zeit die Säure in krystallinischen Körnern anschiefst. Sie hat einen sauren und zugleich herben Ge-

*) Caventou hat ihn nachher in *acide strychnique* umgeändert; da diefs aber mit Strychnin zu viele Aehnlichkeit hat, so möchte der zuerst angenommene Name der passendste sein.

Digitized by Google

schmack. In Wasser und Alkohol ist sie leicht auflöslich, mit den Alkalien giebt sie eigene, in Wasser und Alkohol leicht auflösliche Salze; mit Baryterde bildet sie ein in Wasser leicht auflösliches Salz, das sich beim Abdampfen in schwammartigen Vegetationen absetzt. Eisen-, Quecksilber- und Silber-Salze werden von igasursaurem Ammoniak nicht gefällt oder verändert; Kupferoxydsalze nehmen davon eine grüne Farbe an, und nach einer Weile entsteht ein hellgrüner, in Wasser wenig auflöslicher Niederschlag, den Pelletier und Caventou als charakteristisch für diese Säure ansehen.

Lacksäure, Stocklacksäure. *(Acidum laccicum.)*

Diese Säure ist von John entdeckt worden. Er fand sie im Stocklack *(Lacca in baculis)*, woraus er sie auf folgende Art erhielt: Das rohe Schellack wurde in Alkohol aufgelöst, die Auflösung filtrirt und mit kochend heifsem Wasser vermischt; das dadurch niedergeschlagene Harz wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. Die trockne Masse wurde gepulvert und entweder mit Aether übergossen, welcher die Säure auflöste, die nach dem Abdestilliren des Aethers ungefärbt zurückblieb, oder auch in wenig Alkohol aufgelöst, welche Auflösung nachher mit Aether gefällt, filtrirt und abgedampft wurde; aber in diesem Falle wurde die Säure gefärbt erhalten. Sie wurde nun in Wasser aufgelöst, mit Bleiauflösung gefällt, und das lacksaure Bleioxyd durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und die Säure zum freiwilligen Abdampfen hingestellt, wobei sie in körnigen Krystallen anschofs. Sie wird an der Luft feucht, schmeckt sauer, fällt weder Kalk- noch Baryt-Salze, wohl aber Quecksilber- und Bleioxyd-Salze. Eisenoxydsalze werden mit weifser Farbe gefällt. Mit den Alkalien und mit Kalkerde giebt sie zerfliefsende, in Wasser und Alkohol auflösliche Salze.

Digitized by Google

Gallertsäure. (*Acidum pecticum.*)

Diese Säure ist von Braconnot entdeckt worden. Sie ist zwar schon vor ihm in dem Safte verschiedener Früchte, zumal der Aepfel, beobachtet und Pflanzengallert genannt worden, aber ihre eigentlichen Eigenschaften waren unbekannt. Braconnot zeigte, dafs sie in den meisten Pflanzen und Pflanzentheilen enthalten sei, wie in Wurzeln, im Holz, in Rinden, Stengeln, Blättern, Früchten, und wahrscheinlich ist sie nur sehr selten ganz abwesend. Braconnot gab ihr den Namen *Acide pectique*, vom griechischen Worte πηκτη, *coagulum*. Die leichteste und wohlfeilste Bereitungsart ist folgende: Man zerreibt gelbe Rüben oder Rüben zu einem Brei, welchen man durch Auspressen gut vom Safte befreit, worauf man ihn noch mehrere Male entweder mit destillirtem oder mit Regenwasser abspühlt und auspreſst. (Die Erdsalze im gewöhnlichen Quellwasser machen die Gallertsäure unauflöslich.) Hierauf rührt man 50 Th. ausgepreſste Masse mit 300 Th. Regenwasser an, und mischt, nach und nach in kleinen Antheilen, eine Auflösung von 1 Th. kaustischem Kali unter beständigem Umrühren zu. Das Gemische wird darauf erhitzt, ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht, und dann kochend heifs durch Leinen geseiht. Eine Probe, dafs das Gemische hinlänglich gekocht hat, ist, dafs wenn man etwas davon abfiltrirt und ein wenig von einer Säure zusetzt, es zu einer Gallert gerinnt. Die geseihte Flüssigkeit enthält nun, aufser anderen aus den Wurzeln ausgezogenen Stoffen, gallertsaures Kali aufgelöst. Durch eine stärkere Säure kann die Gallertsäure ausgefällt werden, ist aber dann schwieriger auszuwaschen, weshalb man sie mit einer Auflösung von Chlorcalcium ausfällt; hierdurch wird gallertsaure Kalkerde in Gestalt eines gallertartigen, in Wasser gänzlich unauflöslichen Coagulums abgeschieden, das man auf einem leinenen Seihtuch gut mit Wasser auswäscht. Diese gallertsaure Kalkerde wird hierauf mit Wasser gekocht, zu dem man etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, welche die Kalk-

Digitized by Google

erde auszieht, mit Zurücklassung der Gallertsäure, die man nun mit kaltem Wasser auswäscht. Sie bleibt in Gestalt einer farblosen, schwach säuerlichen Gallert zurück, (die aus gefärbten Pflanzentheilen bisweilen hartnäckig etwas von der Farbe zurückbehält). Sie röthet das Lackmuspapier, ohne dafs dieſs von einem Hinterhalte von Chlorwasserstoffsäure verursacht wäre. Von kaltem Wasser wird sie nur sehr unbedeutend aufgelöst, kochendes nimmt davon mehr auf. Die filtrirte Auflösung ist farblos, gesteht nicht beim Erkalten und röthet das Lackmuspapier kaum bemerklich; sie wird aber von Alkohol, Kalkwasser, Barytwasser, Säuren und Salzen, sowohl mit alkalischer als metallischer Basis, zu einer durchsichtigen, farblosen Gallert coagulirt. Sogar Zucker, den man darin auflöst, verwandelt sie nach einer Weile in eine Gelée, und auf diesem Umstande beruht die Bildung von Gelée aus dem Safte von Aepfeln, Kirschen, Stachelbeeren, Johannisbeeren und anderen, indem er, mit Zucker versetzt, nach einigen Tagen gestehet. Wird die feuchte aufgequollene Gallertsäure auf einem Glasgefäſse eingetrocknet, so erhält man eine farblose, durchsichtige, gesprungene Masse, die sich leicht vom Glase ablöst, in kaltem Wasser wenig aufschwillt, von kochendem aber aufgelöst wird, und eine Flüssigkeit mit den eben genannten Eigenschaften bildet. In der trocknen Destillation wird die Gallertsäure, ohne sich aufzublähen, zersetzt, giebt viel brenzliches Oel, kein Ammoniak, keine Chlorwasserstoffsäure, und hinterläfst sehr viel Kohle. Salpetersäure zersetzt sie in Oxalsäure und Schleimsäure, welche letztere, nach der Krystallisation der Oxalsäure und Abrauchung der Salpetersäure, als ein weifses Pulver zurückbleibt.

Die Salze der Gallertsäure behalten ihre Eigenschaft, Gallert zu bilden, bei, aber nur die mit alkalischer Basis sind in Wasser löslich, wiewohl nur in reinem, salzsäurefreiem Wasser, aus welchem sie durch Auflösung anderer Salze darin gelatiniren, wenn sie auch nicht von diesen Salzen zersetzt werden. Sie besitzen in diesem Zu-

Digitized by Google

stand durchaus keinen Geschmack, und sind nur durch ihre Schlüpfrigkeit auf der Zunge bemerkbar. Die Salze der Gallertsäure mit Erden oder Metalloxyden zur Basis werden durch doppelte Zersetzung erhalten und in gallertartigen Klumpen niedergeschlagen, die bei gefärbten Basen diese Farbe beibehalten, und die Verwandtschaft der Gallertsäure zu den Oxyden von Kupfer und Blei ist so ausgezeichnet, daſs Braconnot dieselbe für ein vortreffliches Gegengift gegen diese und ihre Salze hält. Dagegen betrachtet er sie oder ihre Salze bei Vergiftungen mit Quecksilber-, Silber- oder Antimonoxyd-Salzen als nicht wirksam, weil der Niederschlag, welchen diese damit in gallertsaurem Kali bilden, zum Theil wieder in einem Ueberschuſs des Kalisalzes aufgelöst wird. — Die Gallertsäure treibt bei gelinder Erwärmung die Kohlensäure aus.

Gallertsaures Kali erhält man in aufgelöster Form, wenn eine schwache Auflösung von kohlensaurem oder lieber kaustischem Kali in der Wärme mit Gallertsäure neutralisirt wird. In trockner Form erhält man es entweder durch Abdampfen, oder, sicherer frei von überschüssiger Basis, wenn es mit Alkohol gefällt, mit Branntwein gewaschen und hierauf getrocknet wird. Man erhält es dann als eine durchsichtige gesprungene Masse, ähnlich arabischem Gummi, die sich leicht vom Glase ablöst. In diesem Zustand ist es geschmacklos; in warmen Wasser löst es sich wieder auf. Bei gelindem Erhitzen auf einer Eisenplatte wird die Gallertsäure zerstört, das Salz wird braun, in Wasser leicht auflöslich, und hat die Eigenschaft verloren, mit Säuren zu gelatiniren, die daraus eine braune, dem Dammerdeextract ähnliche Materie fällen. Bei stärkerer Hitze bläht es sich auf, treibt Verästelungen mit einer wurmförmigen Bewegung aus, und wird zuletzt in mit Kohle gemengtes kohlensaures Kali verwandelt. Das trockne Salz hinterläſst einen Rückstand, der 15 Procent reinem Kali entspricht. Wird eine Auflösung dieses Salzes in Wasser mit kohlensaurem Kali vermischt, so wird es dadurch ausgefällt, und überhaupt, wie schon gesagt, von allen auflöslichen Salzen. Dieses

Digitized by Google

Salz hat eine bedeutende Anwendbarkeit, sowohl in der Pharmacie als in der Conditorei, zur Bereitung schmackhafter, kühlender, aromatischer oder spirituöser Geléen. Man löst eine gewisse Portion davon in Wasser auf, versetzt dieses Wasser dann mit Zucker und solchen Substanzen, die ihm einen Geschmack ertheilen sollen, wie Spiritus, Wein, Orangeblüthenwasser, Vanille u. s. w., worauf so viel Salzsäure zugemischt wird, als gerade erforderlich ist, um den geringen Kaligehalt im Salze zu sättigen.

Gallertsaures Natron ist nicht besonders untersucht worden. Gallertsaures Ammoniak erhält man durch Auflösung von Gallertsäure in mit Ammoniak vermischtem Wasser. Ein Ueberschufs von Ammoniak fällt nicht die neutrale Verbindung aus, die man mit Alkohol abscheiden kann. Wird die Flüssigkeit abgedampft, so verfliegt ein Theil der Base, und man erhält einen farblosen gesprungenen Rückstand von saurem gallertsauren Ammoniak, welches Lackmuspapier röthet und in kaltem Wasser wieder zur Gallert anschwillt. Es kann mit demselben Vortheil, wie das Kalisalz, zur Bereitung von Geléen angewendet werden.

Gallertsaure Baryterde und Kalkerde werden in Gestalt von unlöslichen, gallertartigen Massen niedergeschlagen, die nach dem Trocknen gummiähnlich werden. Gallertsaures Kupferoxyd wird durch doppelte Zersetzung erhalten, und bildet grüne, gelatinöse Klumpen, welche in kaltem und kochendem Wasser absolut unauflöslich sind. Essig zieht daraus nicht den Kupfergehalt aus, wohl aber verdünnte Salpetersäure. Kaustisches Kali zieht einen Theil der Gallertsäure aus, und hinterläfst ein basisches gallertsaures Salz, das nicht weiter aufgelöst wird.

Kramersäure. *(Acidum cramericum.)*

Diese Säure wurde vor einigen Jahren von Peschier beschrieben, welcher dieselbe in dem im Handel vorkom-

Digitized by Google

menden Extract der Ratanhiawurzel *(Crameria triandra)* entdeckte. Man versuchte nachher, dieselbe aus der in den Apotheken vorkommenden Ratanhiawurzel darzustellen, welche aber nicht die geringste Spur davon gab, und welche, nach dem, was Peschier über das Verhalten des Extracts angiebt, eine andere Wurzel sein mufs, als die, woraus das aus Indien eingeführte Extract bereitet wird. Um diese Säure zu gewinnen, löst man das Extract in Wasser auf und schlägt den Gerbstoff mit Leimauflösung nieder. Die mit Ammoniak genau neutralisirte Flüssigkeit wird mit einem Bleisalz gefällt, und der ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Diese Säure ist farblos und trocknet zu einem sehr sauren Syrup ein. Peschier hat daraus die Säure in Krystallen erhalten. Ihre ausgezeichnetste Eigenschaft ist, dafs sie mit Baryterde ein Salz bildet, das zwar schwierig in Wasser auflöslich ist, aber das, was sich davon auflöst, wird nicht durch Schwefelsäure gefällt; aber sowohl kohlensaures als schwefelsaures Alkali schlägt die Baryterde daraus nieder. Diese Eigenschaft ist höchst merkwürdig, und ich habe Gelegenheit gehabt, mich aus eigener Erfahrung von ihrer Wirklichkeit durch Versuche mit einer Portion von dieser Säure zu überzeugen, welche ich von Peschier erhalten hatte.

(Zu den Säuren vegetabilischen Ursprungs gehört auch der sogenannte Gerbstoff, welcher hinsichtlich seiner Charaktere als Säure viel bestimmter sauer ist, als z. B. die Gallertsäure; aber aus Gründen, die ich an ihrem Orte anführen werde, will ich seine Abhandlung bis zur Beschreibung der Pflanzenextracte aufschieben, wo ich zu gleicher Zeit Braconnot's *Acide ellagique* in der Kürze erwähnen werde. Verschiedene Pflanzensäuren sind von mehreren Chemikern angegeben worden, welche aber nachher nicht so untersucht worden sind, dafs ihre Selbstständigkeit mit Sicherheit angenommen werden könnte; wie z. B. die Maulbeersäure, als maulbeersaure Kalkerde auf der Rinde von *Morus alba*, angegeben von Klaproth; eine eigene Säure in den Stengeln von *Phytolaca de-*

Digitized by Google

candra, angegeben von Braconnot; eine mit Kalkerde verbundene Säure in *Acer campestre*, angegeben von J. A. Scherer; eine eigene Säure im Rhabarber, von Henderson; eine eigene krystallisirende Säure in *Daphne gnidnium*, angegeben von Göbel, so wie noch einige mehr.)

2. Klasse. Vegetabilische Salzbasen.

Im Pflanzenreiche giebt es mehrere Körper, welche die Eigenschaften von Salzbasen haben, und die man eine Zeit lang Pflanzenalkalien nannte. Die erste derselben wurde 1816 von Sertürner entdeckt, welcher ihre basischen Eigenschaften erwies. Dieses damals ganz unerwartete Verhalten eines Pflanzenstoffes erregte bald die Aufmerksamkeit der Chemiker, und Sertürner's Entdeckung einer vegetabilischen Salzbasis wurde bald von mehreren vollkommen bekräftigt. Diese Salzbasis war das Morphin, welches man aus dem Opium erhält, und dieſs veranlaſste die Idee, diese Salzbasen hauptsächlich in narcotischen und giftigen Pflanzen suchen zu müssen. Pelletier und Caventou entdeckten bald ähnliche Salzbasen in den Strychnosarten, in *Veratrum album*, in *Brucea antidysenterica*, und späterhin in der Chinarinde. Nachher wurden noch mehrere von anderen Chemikern entdeckt, und wahrscheinlich ist erst nur eine geringe Anzahl von denen bekannt, welche wirklich existiren. Man glaubte anfangs diese Salzbasen am ersten in narcotischen Stoffen erwarten zu müssen, nachdem man sie aber vergebens in mehreren derselben gesucht und Salzbasen in der Chinarinde und der Brechwurzel gefunden hatte, so ist es ziemlich wahrscheinlich geworden, daſs sie bei allen analytischen Untersuchungen von Pflanzen oder ihren Theilen gesucht werden können und müssen. Sie kommen in den Pflanzen immer als Salze und mehrentheils als saure Salze vor, in Verbindung mit Pflanzensäuren, am gewöhnlichsten Aepfelsäure, aber auch mit Galläpfelsäure und bisweilen

Digitized by Google

einer der Pflanze ganz eigenthümlichen Säure. Die bis jetzt als Salzbasen einigermafsen gekannten Pflanzenstoffe sind: Morphin, Narcotin, Strychnin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Veratrin, Emetin, Delphinin, Solanin.

Sie werden am leichtesten aus dem wäfsrigen, mit einer freien Säure versetzten Aufguſs der Pflanzensubstanz erhalten, aus welcher Auflösung sie dann, nach Einkochung der Flüssigkeit zu einem geringeren Volum, entweder mit Alkali, oder durch Kochen der Flüssigkeit mit dem Hydrate einer Erde, und vorzugsweise der Talkerde, niedergeschlagen werden können. Die bis jetzt entdeckten sind alle sowohl in kaltem als kochendem Wasser bedeutend schwer auflöslich. Sie schlagen oft vegetabilische Farbstoffe mit sich nieder, welche, nach Umständen, theils mit sehr schwacher Kali-Auflösung, theils mit schwachem, kaltem oder lauem Spiritus ausgezogen werden können. Die niedergeschlagene Salzbasis wird hierauf in kochendem, wasserfreiem Alkohol aufgelöst, aus dem sie theils beim Erkalten, theils durch Abdestilliren desselben erhalten werden kann; oft hängen ihnen die fremden Farbstoffe so innig an, daſs sie hierauf mit einer Säure zu einem Salz verbunden werden müssen, dessen Auflösung in Wasser mit Blutlaugenkohle gekocht wird, wodurch sich die Auflösung entfärbt und die Base rein zurückläſst, worauf man sie mit einem Alkali niederschlägt.

Mehrere dieser Salzbasen haben die Eigenschaft, die blaue Farbe sowohl auf Lackmuspapier als von Lackmustinctur, wenn sie durch eine Säure schwach geröthet waren, wieder herzustellen, so wie auch den Veilchensyrup grün zu färben; sie wetteifern daher in ihren alkalischen Eigenschaften mit den alkalischen Erden, mit Bleioxyd, Eisen- und Manganoxydul, und sie schlagen die meisten Metalloxydsalze nieder. Sie haben gewöhnlich einen höchst bitteren und unangenehmen Geschmack, den sie dem Wasser mittheilen, selbst wenn dieses nur unmerkliche Spuren von ihnen aufnimmt. Viele derselben krystallisiren; alle geben mit Säuren Salze, wobei sie jedoch, durch die groſse Anzahl einfacher Atome, welche sie enthalten, von

Digitized by Google

einer unbedeutenden Quantität von den Säuren gesättigt werden, im Vergleich mit den unorganischen Salzbasen, welche aus einer sehr geringen Anzahl einfacher Atome bestehen. Ihre Salze werden meistens vollkommen neutral, und sie können auch Salze mit der doppelten Portion Säure hervorbringen. Basische Salze von denselben sind noch nicht mit Sicherheit bekannt. Diese Salze zeichnen sich, wie die Basen selbst, durch einen bitteren Geschmack aus. Sie sind meistens krystallisirbar, aber viele derselben bilden auch nur gummiähnliche Massen; mehrere werden in Gestalt unauflöslicher Flocken gefällt, welche jedoch mehrentheils in einem Ueberschufs von Säure auflöslich sind. Concentrirte Schwefelsäure, so wie auch starke Salpetersäure, zerstören die vegetabilischen Salzbasen, gleich wie die anderen Pflanzenstoffe. Salpetersäure verwandelt sie alle in Oxalsäure, und mit den meisten erzeugt sie Welter's bittere, verpuffende Materie. — Mit Schwefel oder Phosphor hat man sie noch nicht verbinden können. Aber sie verbinden sich mit Chlor und mit Jod, indem ein Theil ein chlorsaures oder ein jodsaures, und ein anderer eine Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure bildet. — Sie werden am besten von kochendem, wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und wenn diese Auflösung gesättigt war, so setzt sich der gröfste Theil beim Erkalten ab. Einige werden leicht von Aether aufgelöst, andere wieder nur sehr unbedeutend davon aufgenommen. Aus den neutralen Auflösungen aller bis jetzt bekannten vegetabilischen Salzbasen wird die Base von Galläpfelinfusion niedergeschlagen.

Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung kommen die vegetabilischen darin überein, dafs sie alle, neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, noch Stickstoff enthalten. Sie geben bei der trocknen Destillation, aufser den gewöhnlichen Producten der Pflanzenstoffe, eine Portion kohlensaures Ammoniak und hinterlassen viel Kohle. Die am besten untersuchten derselben sind von Pelletier und Dumas mit vieler Sorgfalt analysirt worden, und an ihrem Orte werde ich die Resultate ihrer Versuche angeben.

Digitized by Google

ben. Hier will ich nur im Allgemeinen erwähnen, dafs sie alle zwischen $\frac{2}{3}$ und $\frac{3}{4}$ ihres Gewichts Kohlenstoff enthalten, welcher also ihr reichlichster Bestandtheil ist. Ihr Gehalt an Sauerstoff ist dagegen weniger bedeutend, und das Verhältnifs, in welchem sie die Säuren sättigen, hat mit dem keine Aehnlichkeit, in welchem die unorganischen Salzbasen davon neutralisirt werden. So z. B. fanden Pelletier und Dumas in den neutralen schwefelsauren Salzen der vegetabilischen Salzbasen, dafs der Sauerstoff der Schwefelsäure, statt das 3fache von dem der Base zu sein, entweder damit gleich, oder dafs der Sauerstoff der Base ein Multiplum von dem der Säure mit 2, $1\frac{1}{2}$ oder 5 war. Die Ursache hiervon liegt darin, dafs diese, nach den Verhältnissen der organischen Natur zusammengesetzten Salzbasen, mehr Atome Sauerstoff enthalten, als es bei den unorganischen gewöhnlich ist, und wenn sich ein Atom der Base mit einem Atom der Säure vereinigt, und die Base z. B. 6 Atome Sauerstoff, und die Säure 3 enthält, so wird der Sauerstoffgehalt der Base das Doppelte von dem der Säure. Im Uebrigen, so weit man sich nach den schon gemachten Analysen richten kann, geben mehrere von diesen Basen neutrale Salze, wenn sich 3 Atome von der Base mit 2 Atomen von der Säure vereinigen, und viele dieser Salze geben krystallisirende saure Verbindungen, welche aus 3 Atomen Basis und 4 Atomen Säure zusammengesetzt sind. Es ist gewifs anzunehmen, dafs es unter diesen sauren Salzen auch solche gebe, worin sich ein Atom Basis mit einem Atom Säure verbindet. Dabei bleibt gleichwohl noch zu untersuchen übrig, ob ihre Sättigungscapacität für alle Säuren gelte, ohne Rücksicht auf die gewöhnlichen Verhältnisse zwischen dem Sauerstoff in der Säure und dem der Base, so dafs Säuren, welche 3 Atome Sauerstoff halten, und Säuren mit 2 Atomen gleiche relative Quantitäten von diesen Basen, wie von den unorganischen sättigen; wodurch es käme, dafs wenn z. B. Veratrin in seinem schwefelsauren Salz 5 Mal den Sauerstoff der Säure enthält, es in dem neutralen schweflichtsauren Salz $7\frac{1}{2}$ Mal den Sauerstoff der Säure

Digitized by Google

enthalten würde; ein gewifs ungewöhnliches Verhältnifs, was aber mit dem im Zusammenhang stehen kann, was ich später über die verschiedenen Ansichten von der alkalischen Natur dieser Basen erwähnen werde. Bis jetzt hat man durch Versuche ausgemittelt, dafs wenigstens Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure von diesen Basen in demselben relativen Verhältnifs, wie von den unorganischen, gesättigt werden.

Auch die Beschaffenheit ihrer Natur als Salzbasis hat zu verschiedenen Meinungen Veranlassung gegeben, und kann noch nicht als richtig ausgemittelt betrachtet werden. Im Allgemeinen können die verschiedenen Ansichten unter 3 verschiedenen Gesichtspunkten aufgefafst werden.

1) Die vegetabilische Salzbasis vereinigt sich mit einer Säure auf dieselbe Weise, wie ein unorganisches Oxyd, und kann ein wasserfreies, aus beiden zusammengesetztes Salz geben. Dieſs scheint die allgemeinste Vorstellung davon zu sein.

2) Diese Salzbasen enthalten eine Portion Ammoniak, welches ihren eigentlichen alkalischen Bestandtheil ausmacht, mit welchem ein organischer Stoff auf eine solche Art verbunden ist, wie sich mehrere Pflanzenstoffe mit der Schwefelsäure verbinden, so dafs sie in dem damit gebildeten Salz beibehalten werden. Diese Vorstellung ist von Robiquet für diese Salzbasen im Allgemeinen, und von Lindbergson für das Morphin insbesondere aufgestellt und vertheidigt worden. Sie wurde von Pelletier und Dumas aus dem Grunde bestritten, weil, wenn der Stickstoff in diesen Salzbasen als Ammoniak enthalten wäre, ihr Vermögen, die Säuren zu sättigen, sich wie ihr Stickstoffgehalt verhalten würde, was nicht ganz der Fall ist. Diese Salzbasen sättigen entweder gleich viel, oder $\frac{2}{3}$, oder halb so viel Säure, als das aus ihrem Stickstoffgehalt gebildete Ammoniak erfordern würde, und überdem findet man, dafs Morphin, welches nur $5\frac{1}{4}$ Procent Stickstoff enthält, $1\frac{1}{3}$ Säure mehr sättigt, als z. B. Chinin, welches $8\frac{1}{2}$ Procent Stickstoff enthält. Daraus folgt also, dafs wenigstens nicht der ganze Stick-

Digitized by Google

stoffgehalt darin als Ammoniak enthalten sein kann. Im Allgemeinen scheint gleichwohl der Stickstoffgehalt die Zusammensetzung der Salze zu bestimmen. Bei den bereits analysirten findet man, dafs wenn die Stickstoff-Atome in einem Atome Basis 3 betragen, sich 3 Atome Basis mit 2 Atomen Säure verbinden, dafs wenn sie aber 4 oder nur 2 sind, das neutrale Salz aus einem Atom Basis und einem Atom Säure gebildet wird.

3) Können diese Salzbasen mit dem Ammoniak ein gleiches Verhältnifs darin haben, dafs sie nicht ohne Zutritt von einem Atom Wasser ordentliche Salzbasen werden, wobei dann ihr Verhältnifs zu der Quantität von Säure, welche sie sättigt, von diesem Wassergehalt bestimmt wird; das heifst mit anderen Worten, sie können, von dieser Hypothese aus betrachtet, sich mit keinen anderen, als wasserhaltigen Säuren vereinigen, deren Wasser sie nicht entbinden. Ohne eine solche Analogie mit Ammoniak, würde es schwierig sein, eine richtige Vorstellung von ihren Verbindungen mit Wasserstoffsäuren, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure, zu haben, in welchen der Wasserstoff der Säure entweder zu der wasserfreien Salzbasis hinzugerechnet wird, und damit das Metall repräsentirt, welches in Verbindung mit Chlor oder Jod das Salz bildet, oder auch der Salzbase eine entsprechende Menge von ihrem Sauerstoff entzieht, um in diesem weniger sauerstoffhaltigen Zustand das Metall in den unorganischen Haloïdsalzen zu repräsentiren. Es ist einleuchtend, dafs es nicht ohne hinlänglich genaue Versuche auszumachen ist, welche von diesen Ansichten den Vorzug verdient.

Mehrere von diesen Salzbasen haben in der Heilkunde eine ausgezeichnete Anwendung bekommen.

Morphin.

Das Opium, welches der aus den verletzten Saamenköpfen des Mohns ausgeflossene, eingetrocknete Milchsaft ist, und eines der ausgezeichnetsten Mittel in der Heil-

Digitized by Google

kunde ausmacht, enthält nicht weniger als zwei Salzbasen, die sich einander sehr ähnlich sind. Die eine davon wurde schon 1803 von Desrosne entdeckt, und lange Desrosne's krystallisirtes Opium-Salz genannt, und die andere wurde 1804 gleichzeitig von Sertürner und Seguin aufgefunden, ohne dafs jedoch damals ihre Eigenschaft als Salzbasis bemerkt wurde. Bei einer erneuerten Arbeit über das Opium erwies Sertürner 1816 diese Eigenschaften bei dem von ihm entdeckten krystallinischen Stoff, welchen er Morphium nannte, was man später in Morphin umgeändert hat. Desrosne's krystallisirende Substanz wurde zum Unterschied Narcotin genannt.

Der Vorschriften zur Darstellung des Morphins giebt es viele, und es würde zwecklos sein, sie hier alle anzuführen; ich mufs jedoch bemerken, dafs bei den meisten derselben keine gehörige Rücksicht zur Erhaltung eines von Narcotin gänzlich befreiten Morphins genommen worden ist.

Sertürner's Darstellungsweise war, das Opium mit verdünnter Essigsäure anzurühren, die erweichte Masse so lange mit Wasser auszulaugen, als dieses noch etwas aufnahm, und die hierauf concentrirte Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak niederzuschlagen. Dadurch wurde das Morphin in Gestalt eines grauen Niederschlags und offenbar mit Narcotin vermischt erhalten, und war schwer von seinem Farbstoff zu befreien.

Robiquet hat vorgeschlagen, man solle die Infusion von Opium, nachdem man sie stark concentrirt hat, $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit ungefähr 2 Procent vom Gewicht des Opiums Magnesia kochen. Diese Anwendung von Magnesia vor anderen Alkalien hat indessen keinen anderen bestimmten Vorzug, als dafs ein Ueberschufs davon für die übrigen der in der Flüssigkeit aufgelösten Stoffe unschädlich ist, was jedoch auch mit Ammoniak der Fall ist, dessen Anwendung aber Robiquet vermeiden wollte, um sich überzeugen zu können, dafs die alkalischen Eigenschaften des Niederschlags nicht davon herrührten. Der auf diese Art erhaltene Niederschlag besteht, wie wir

Digitized by Google

schon bei der Darstellung der Mekonsäure gesehen haben, aus mehreren Substanzen. Der färbende Stoff darin und eine Portion Narcotin wird mit *Spiritus vini rectificatus* durch Digestion bei + 50° bis 60° ausgezogen, worauf das Unaufgelöste mit etwas kaltem Spiritus gewaschen, ausgepreſst, getrocknet und darauf mit wasserfreiem Alkohol gekocht wird, so lange sich noch bei wiederholtem Kochen mit frischem Alkohol etwas auflöst. Die kochende Flüssigkeit wird sogleich filtrirt und setzt beim Erkalten Morphin in Krystallen ab, die aber von Neuem in Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt werden müssen, damit sie völlig farblos werden. Aber auch auf diese Art bekommt man das Morphin sehr durch Narcotin verunreinigt.

Eine von den Methoden, wodurch diese Basen am besten von einander getrennt zu werden scheinen, ist folgende: Das Opium wird mit Wasser ausgezogen, worauf man zur Extractdicke abdampft. 3 Th. von diesem Extract werden mit 1½ Th. Wassers angerührt und hierauf in einer Retorte mit 20 Th. Aether vermischt. Die Retorte wird mit einer Vorlage versehen, die Masse in's Kochen versetzt, und nachdem 5 Th. Aether überdestillirt sind, hat der in der Retorte bleibende Aether das Narcotinsalz aus dem Extracte ausgezogen, wo man dann die Operation unterbricht, den Aether, so heifs er ist, in ein besonderes Gefäfs ausgiefst, und den Theil der Aether-Auflösung, der nicht vollkommen von der Extract-Auflösung abgegossen werden kann, mit den 5 Th. überdestillirten Aethers abspühlt. Das übrige dünne Extract wird nach dem Erkalten mit sehr wenig Wasser verdünnt, und nach einer Weile von einem krystallinischen Niederschlag abgegossen, welcher ebenfalls hauptsächlich aus Narcotinsalz besteht. — Hierauf verdünnt man es mit noch mehr Wasser und schlägt mit kaustischem Ammoniak nieder *). Der Niederschlag wird auf's Filtrum genommen;

*) Im Fall man nicht das Opiumextract mit Aether behandelt, sondern sogleich die Opiuminfusion niederschlägt, mufs man, nach

Digitized by Google

aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich beim Erwärmen noch eine kleine Portion Morphin ab, das man wegnimmt. Der mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und dann mit 3 Mal so viel Spiritus von 0,84, als man Opium angewendet hat, und 6 Procent vom Gewichte des angewandten Opiums Blutlaugenkohle gekocht; die hierauf kochend heifs filtrirte Auflösung setzt beim Erkalten Morphin in farblosen Krystallen ab. Die erkaltete Flüssigkeit wird von Neuem mit dem Rückstand gekocht, so lange sich noch beim Erkalten Krystalle absetzen, worauf man den Alkohol bis auf $\frac{2}{3}$ abdestillirt und das darin noch aufgelöste Morphin sich absetzen läfst. — Man kann auch das durch Ammoniak niedergeschlagene Morphin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflösen, mit Blutlaugenkohle kochen, und dann das reine Morphin durch kaustisches Ammoniak ausfällen, und es ist klar, dafs wenn man Morphinsalze bereiten will, man die Behandlung mit Alkohol nicht nöthig hat, sondern dafs man das Morphin in der Säure auflöst, die Auflösung mit Kohle reinigt und zur Krystallisation abdampft.

[Auf die Eigenschaft des Narcotins, von Kochsalz-Auflösung niedergeschlagen zu werden, hat Wittstock in Berlin folgende Bereitungsart eines narcotinfreien Morphins gegründet: 1 Th. gepulvertes Opium wird mit 8 Th. Wasser, dem $\frac{1}{4}$ Th. concentrirte Chlorwasserstoffsäure zugesetzt ist, 6 Stunden lang digerirt. Nach dem Erkalten wird die dunkelbraune Extraction abgegossen, und die ganze Operation noch zweimal wiederholt. In den vermischten Extractionen werden hierauf 4 Th. Kochsalz aufgelöst. Die milchigt gewordene Flüssigkeit klärt sich nach einigen Stunden, indem sich ein brauner, käseartiger Niederschlag absondert; die davon abgegossene Flüssigkeit hat die Farbe von Franzwein. Sie wird nun mit Ammo-

Hottot's Vorschrift, die freie Säure der Auflösung erst genau mit Ammoniak neutralisiren, wobei, neben etwas Narcotin, eine eigene fette Materie gefällt wird, welche sich auf keine andere Weise vollständig vom Morphin trennen läfst, und die bei Behandlung mit Aether von demselben ausgezogen wird.

Digitized by Google

niak im Ueberschufs versetzt, etwas erwärmt und 24 Stunden stehen gelassen, worauf man den Niederschlag abfiltrirt, mit ein wenig Wasser auswäscht und trocknet. Die Menge desselben beträgt gewöhnlich $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Opiums. Er wird hierauf mit Alkohol von 0,82 vollständig ausgezogen, wobei $\frac{1}{5}$ vom Niederschlag zurückbleibt, der aus mekonsauren, äpfelsauren und phosphorsauren Salzen und Farbestoff besteht. Der Alkohol wird abdestillirt, wobei $\frac{1}{9}$ bis $\frac{1}{8}$ von angewandtem Opiumpulver wenig gefärbtes, krystallinisches Morphin zurückbleibt. Dasselbe kann indessen noch etwas Narcotin enthalten, zumal wenn man anfangs den Opiumauszug nicht völlig mit Kochsalz gesättigt hatte. Man löst daher das erhaltene Morphin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt und dampft zur Krystallisation ab. Das Ganze gerinnt dann zu einer federartigen Salzmasse, welche man zwischen Leinwand oder Löschpapier stark auspreſst, wobei das mit der Säure nicht krystallisirende Narcotin mit der Lauge abfliefst. Durch Umkrystallisiren des so erhaltenen chlorwasserstoffsauren Morphins, erhält man ein silberweifses Salz, das durch Zersetzung mit Ammoniak, Auflösung in Alkohol und Abdampfen ein farbloses, narcotinfreies Morphin liefert.

Ein nach anderen Methoden gewonnenes, narcotinhaltiges Morphin kann man, nach Wittstock, auf folgende Arten reinigen: Man löst ein solches Gemenge in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, dampft zur Krystallisation ab, wobei nur Morphinsalz krystallisirt, welches man durch starkes Auspressen von der narcotinhaltigen, nicht krystallisirenden Mutterlauge befreit. Oder man sättigt die Auflösung des Gemenges in Chlorwasserstoffsäure mit Kochsalz, wobei die Flüssigkeit milchigt wird, und das Narcotin sich nach einigen Tagen in warzenförmigen, krystallinischen Zusammenhäufungen abscheidet, worauf man das Morphin durch Ammoniak fällt. Oder endlich, man setzt zu der Auflösung des Gemenges in verdünnter Chlorwasserstoffsäure verdünnte kaustische Kalilauge; ein kleiner Ueberschufs davon löst augenblicklich

Digitized by Google

das ausgeschiedene Morphin auf, während sich das Narcotin käseartig ausscheidet. Ein grofser Ueberschufs von Lauge würde, wenn sie längere Zeit mit dem Narcotin in Berührung bleibt, auch etwas von diesem auflösen, weshalb es auf jeden Fall gut ist, gleich nach Behandlung mit der Lauge die alkalische Morphin-Auflösung abzufiltriren. *W.*]

Der nach der Ausziehung mit Wasser übrig bleibende Theil vom Opium enthält noch sowohl Morphin als Narcotin, die man durch Digestion mit verdünnter Essigsäure auszieht, worauf man die filtrirte Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz abdampft, zur Abscheidung der Basen mit Aether behandelt, und das im Aether unauflösliche Morphinsalz auf die erwähnte Art durch Ammoniak zersetzt. — Man hat auch vorgeschlagen, den ausgewaschenen Rückstand vom Opium zuerst mit kaustischem Ammoniak auszuziehen, das, aufser Harz und Farbstoff, die Säuren aufnimmt, dann mit kaltem Spiritus auszuwaschen und zuletzt den Rückstand mit Alkohol zu kochen, welcher die Basen auflöst.

In reinem, isolirtem Zustand aus seiner Auflösung in Alkohol angeschossen, bildet das Morphin kleine, farblose, glänzende Krystalle. Durch kaustisches Ammoniak aus einer Auflösung eines seiner Salze niedergeschlagen, bildet es weifse, käseartige Flocken, die bisweilen, indem sie sich ansammeln, krystallinisch werden. Behutsam erhitzt, schmilzt es ohne Zersetzung, und bildet eine gelbe, geschmolzenem Schwefel nicht unähnliche Flüssigkeit, die beim Erstarren weifs und krystallinisch wird. An offner Luft stärker erhitzt, riecht es wie Harz, raucht und entzündet sich mit einer lebhaften, rothen und rufsenden Flamme, mit Hinterlassung unverbrannter Kohle. — Von kaltem Wasser wird es nicht aufgelöst, schmeckt aber doch auf der Zunge bitter, und kochendes Wasser nimmt etwas mehr als $\frac{1}{100}$ seines Gewichts auf, das beim Erkalten wieder anschiefst. Die warme Auflösung stellt nicht allein die blaue Farbe auf geröthetem Lackmuspapier wie-

Digitized by Google

der her, sondern färbt auch die gelbe Curcumä- und Rhabarber-Farbe braun. Es wird von 40 Th. kalten und von 30 Th. kochenden, wasserfreien Alkohols aufgelöst. In Aether ist es wenig oder nicht auflöslich, wodurch es ziemlich gut von Narcotin getrennt werden kann, welches sich darin ziemlich leicht auflöst. Es löst sich auch in fetten und flüchtigen Oelen auf, und kann mit Campher zusammengeschmolzen werden.

Wir haben mehrere Angaben über seine Zusammensetzung, diejenigen zu verschweigen, welche bedeutend abweichen, nämlich von Bussy, Pelletier und Dumas, und Brande.

	Bussy.	Pellet. u. Dumas.	Brande.
Kohlenstoff	69,0	72,02	72,0
Wasserstoff	6,5	7,61	5,5
Stickstoff	4,5	5,53	5,5
Sauerstoff	20,0	14,84	17,0.

Von diesen giebt Bussy's folgende Anzahl von Atomen: 36 Kohlenstoff, 40 Wasserstoff, 2 Stickstoff und 8 Sauerstoff; Pelletier's und Dumas's giebt, wie schon angeführt wurde, 38 Kohlenstoff, 49 Wasserstoff, 2 Stickstoff und 6 Sauerstoff. Nach der ersteren Angabe wiegt das Atom von Morphin 3934, und nach der letzteren 3987,34. Berechnen wir aber das Atomgewicht nach der Quantität von Schwefelsäure, welche davon genau neutralisirt wird, so wird es 4020,6, was sich mehr dem analytischen Resultate der beiden letzteren nähert. Dagegen aber verhält sich im schwefelsauren Morphin der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Base, nach Bussy, $=3:8$, aber nach Pelletier und Dumas $=3:6$; ersteres hat keine Wahrscheinlichkeit für sich, und letzteres ist also wahrscheinlich das richtigere.

Die Morphinsalze erhält man durch Auflösung des Morphins in verdünnten Säuren bis zur Sättigung und Abdampfen der Auflösung. Sie sind farblos und die meisten krystallisiren. Sie haben einen sehr scharfen und

Digitized by Google

unangenehm bitteren Geschmack. Ihre Auflösung wird von Alkalien gefällt; werden sie in sehr verdünntem Zustand mit Ammoniak im Ueberschufs vermischt, so entsteht kein Niederschlag, oder er löst sich wieder auf, aber beim Erwärmen setzt er sich ab. Von Galläpfelinfusion werden sie gefällt, und diese Reaction ist so empfindlich, dafs eine Flüssigkeit, welche nur $\frac{1}{15000}$ ihres Gewichts Morphinsalz aufgelöst enthält, dadurch deutlich getrübt wird. Da dieſs aber auch mit den Salzen mehrerer anderer vegetabilischer Salzbasen der Fall ist, so ist dieſs kein charakterisirendes Kennzeichen *). Als solche betrachtet man 1) dafs Morphin und seine Salze, in fester Form, mit gewöhnlichem Scheidewasser übergossen, roth gefärbt werden, was nachher in Gelb übergeht; aber dieſs ist auch mit Strychnin, Brucin und ihren Salzen der Fall; und 2) dafs Morphin, so wie auch seine neutralen Salze, mit einer Auflösung von neutralem Eisenchlorid, oder im Allgemeinen mit einem aufgelösten neutralen Eisenoxydsalze vermischt, dem Gemische eine schöne und nach ungleicher Verdünnung mehr oder weniger tief blaue Farbe ertheilen, welche durch zugesetzte überschüssige Säure verschwindet, aber wieder zum Vorschein kommt, wenn diese mit Alkali gesättigt wird. Die Farbe wird durch Erhitzen, durch Alkohol und durch Essignaphtha, aber nicht durch Aether zerstört. Diese merkwürdige Reaction ist von Robinet entdeckt worden; was eigentlich die blaue Materie sei, ist noch nicht untersucht. Die neutralen Morphinsalze bestehen aus einem Atom Basis und einem Atom Säure; da aber das Atom der Base bedeutend mehr wiegt, als das der Säure, so bedarf es zur

*) Nach Wittstock werden narcotinfreie Morphinsalze von Galläpfelinfusion nicht gefällt, und nur bei starker Concentration ein wenig getrübt, was beim Erwärmen oder Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Dagegen entsteht bei der geringsten Beimengung von Narcotin ein Niederschlag. — Nach demselben ist reines Morphin in kaustischem Kali oder Natron leicht auflöslich, die deshalb nicht als Fällungsmittel angewandt werden dürfen, und aus dieser Auflösung krystallisirt das Morphin heraus, in dem Maafse, als das Alkali Kohlensäure anzieht. *W.*

Digitized by Google

Neutralisation nur einer sehr geringen Menge Säure. Bei den unorganischen Basen kann man ihr Vermögen, die Säuren zu sättigen, durch die Kenntniſs ihres Sauerstoffgehaltes vergleichen, weil ersteres absolut auf letzterem beruht. Da dieſs nicht mit den organischen Salzbasen der Fall zu sein scheint, so kann man gleichwohl einen allgemeinen Ausdruck für ihr Sättigungsvermögen bekommen, wenn man den procentischen Gehalt von Sauerstoff berechnet, welchen man bei ihnen voraussetzen würde aus der Quantität von Säure, die zu ihrer Sättigung erfordert wird, im Fall sie unorganische Basen wären. Ich will dieſs ihre Sättigungscapacität nennen. Diese ist für Morphin 2,49, und will sagen, daſs 100 Th. Morphin eine Quantität Schwefelsäure sättigen, deren Sauerstoff 3 Mal so viel beträgt, eine Portion Salpetersäure, welche 5, und eine Portion Phosphorsäure, welche $2\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff enthält.

Schwefelsaures Morphin schieſst in bündelförmig zusammengehäuften Nadeln an, und ist in Wasser sehr leicht auflöslich, wovon es nicht mehr als ungefähr sein doppeltes Gewicht braucht. Zweifach schwefelsaures Morphin erhält man durch Uebersättigung des Salzes mit Schwefelsäure und Wegnahme des Säure-Ueberschusses mittelst Aether, welcher das saure Salz unaufgelöst zurücklāſst. Salpetersaures Morphin. Wird Morphin in fester Gestalt mit Salpetersäure behandelt, so wird es zuerst schön orangeroth gefärbt; diese Farbe geht dann in Gelb über, und durch fortgesetzte Einwirkung der Säure wird die Base in Oxalsäure verwandelt. Wird dagegen Morphin bis zur Sättigung in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, so erhält man ein neutrales Salz, welches nach dem Abdampfen in sternförmig zusammengehäuften Krystallen anschieſst. Es bedarf nur das $1\frac{1}{2}$fache seines Gewichts Wassers zur Auflösung. Phosphorsaures Morphin schieſst in Würfeln an, und mit Ueberschuſs an Säure in strahligen Bündeln. Kohlensaures Morphin soll erhalten werden, wenn ein Gemenge von Morphin und Wasser mit Kohlensäuregas übersättigt wird, wobei sich

Digitized by Google

das Morphin auflöst, und wenn die Auflösung gesättigt war, so schiefst das Salz bei künstlicher Abkühlung in kurzen prismatischen Krystallen an, die in 4 Th. Wassers auflöslich sind. Nach Anderen soll das Morphin von kohlensaurem Natron in Flocken gefällt werden, die nach einigen Tagen Krystallform annehmen; aber Sertürner giebt an, dafs das Morphin ohne Kohlensäuregehalt sowohl von kohlensaurem, als zweifach kohlensaurem Kali gefällt werde, und dafs nur, wenn es nicht rein ist, etwas kohlensaures Alkali mit dem Extractivstoffe gefällt werde, und bei Zusatz von Säuren Spuren von Aufbrausen zeige. Essigsaures Morphin schiefst in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln an, ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht auflöslich. Weinsaures Morphin scheint ein neutrales und ein saures Salz zu bilden, schiefst in feinen Prismen an, und ist in 3 Th. kalten Wassers auflöslich. Galläpfelsaures Morphin ist unauflöslich und wird niedergeschlagen. Der in einer Morphin-Auflösung durch Gerbstoff bewirkte Niederschlag ist in Spiritus auflöslich. Mekonsaures Morphin ist im Opium enthalten. Man erhält es nicht krystallisirt; es ist sowohl in Wasser als in Alkohol leicht auflöslich. Gallertsaures Morphin erhält man durch Digestion von noch feuchter Gallertsäure mit Morphin und Wasser, wobei sich beide auflösen, und aus dem Wasser durch Alkohol als Gallert gefällt werden kann. Von den Verbindungen des Morphins mit Wasserstoffsäuren ist nur die mit Chlorwasserstoffsäure bekannt. Dieses Salz schiefst, ähnlich den vorhergehenden, in Nadeln oder federförmigen Krystallen an, bedarf 16 bis 20 Th. Wassers zur Auflösung, und wenn man sie zu weit abdampft, so gesteht die ganze Masse beim Erkalten. Wird in einer Auflösung von Opiumextract Kochsalz bis zur Sättigung aufgelöst, so werden eine Menge von in der Flüssigkeit aufgelöster Stoffe ausgefällt. Wird die filtrirte Flüssigkeit dann zur Trockne abgedampft und mit kochendem, wasserfreiem Alkohol behandelt, so löst dieser daraus chlorwasserstoffsaures Morphin auf, welches man durch Abdampfen des Alkohols krystallisirt er-

Digitized by Google

hält; zugleich hat sich eine Portion mekonsaures Natron gebildet.

Man hat versucht, Morphin mit Schwefel zusammenzuschmelzen, aber dabei entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas. Es ist übrigens nicht untersucht, was daraus wurde, wie es sich zu Schwefelwasserstoff oder den elektronegativen Schwefelmetallen verhält.

Das Morphin und seine Salze hat man in der Medicin anzuwenden angefangen. Wird Morphin in isolirter Gestalt innerlich genommen, so ist es ohne alle Wirkung, wird es aber mit einer Säure verbunden oder nur in Oel aufgelöst, so soll es dieselben Wirkungen wie das Opium hervorbringen. Essigsaures Morphin hält man für diejenige Form, in der es am wirksamsten ist, und man glaubt von ihm, daſs es in groſser Dosis tödlich sei. Man scheint seit der ersten Entdeckung des Morphins diesen Stoff für die Ursache der eigenthümlichen medicinischen Wirkungen des Opiums gehalten zu haben. Lindbergson suchte dieſs zu bestreiten und erklärte, daſs Morphin und seine Salze, auſser daſs sie einen geringen Ekel erregten, sowohl auf Menschen als Thiere ohne alle Wirkungen seien, und daſs die Wirksamkeit des Opiums in seinem extractiven Theile liege. Lindbergson verwechselte indessen offenbar Narcotin und Morphin, d. h. wandte sie beide zusammen an. Seine Versuche reichen indessen hin, um über die Sicherheit unseres Wissens über diesen Gegenstand bedeutende Zweifel zu erregen. Was durch Versuche entschieden zu sein scheint, ist, daſs von Morphin-Präparaten eine gröſsere Dosis zur Hervorbringung einer bestimmten Wirkung erfordert wird, als von Opium, wovon ein, höchstens zwei Gran eine hinreichend groſse Dosis ist, um Schlaf zu machen, und einige wenige Gran den Tod bewirken können, während man dagegen Angaben hat, nach welchen essigsaures Morphin, in Dosen von $\frac{1}{2}$ bis eine ganze Drachme, theils innerlich gegeben, theils in die Venen eingesprützt wurde, ohne zu tödten. Demnach sieht es aus, als beruhe die Wirksamkeit des Opiums nicht allein auf dem Morphin allein, sondern auf

Digitized by Google

den Verbindungen, in denen es sich im Opium befindet, und auf jeden Fall muſs dieſs näher untersucht werden, um unsere Kenntniſs darüber zu befestigen.

Narcotin *).

Sertürner hielt das Narcotin lange für ein basisches Morphinsalz, weshalb es einige Zeit dauerte, ehe man sich von seiner Verschiedenheit vom Morphin überzeugte, die zuerst mit Zuverlässigkeit von Robiquet erwiesen wurde. Mehrere Schriftsteller nehmen dasselbe nicht unter die vegetabilischen Salzbasen auf, aus dem Grunde, weil es nicht alkalisch reagirt. Ich betrachte es jedoch als zu dieser Klasse gehörend, weil es sich mit Säuren zu Salzen verbindet, wovon einige krystallisiren, und es in dieser Verbindung die flüchtigen Säuren bindet, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure; aber diese Salze reagiren, wie die der schwächeren unorganischen Basen, sauer.

Die Darstellung des Narcotins ist im Allgemeinen dieselbe wie die des Morphins, von welchem es in den Fällen, wo sie zusammen erhalten werden, sowohl in isolirter Form, als auch als Salz durch Behandlung mit Aether getrennt wird, indem das Narcotin und seine Salze davon ausgezogen und nach Abdestillirung des Aethers erhalten werden. Wird pulverförmiges Opium, oder, wie vorher angeführt ist, sein mit Wasser bereitetes Extract mit Aether behandelt, so zieht dieser, im ersteren Falle unvollständig, aber in letzterem besser, die Narcotinsalze aus, aber mit diesen auch fremde Stoffe, welche, bei Anwendung von rohem Opium, aus Cautschuck und einem eigenen Fett, aber bei Anwendung des Extractes blofs aus diesem Fett bestehen. Nach Abdampfung des Aethers bleiben diese, nebst einer verworrenen, braunen Salzmasse,

*) Es wird von einigen deutschen Schriftstellern Opian genannt; ich sehe indessen keinen Grund ein, warum man diesen, vielleicht weniger merkwürdigen Bestandtheil vorzugsweise nach dem Opium benennen soll.

Digitized by Google

zurück, welche das Lackmuspapier röthet und aus einem Narcotinsalz besteht, dessen Säure noch nicht bestimmt ist. Man löst dieses Salz in warmen Wasser oder in kochendem Spiritus auf, digerirt mit Blutlaugenkohle, und schlägt das Narcotin aus der erkalteten Auflösung durch kaustisches Ammoniak nieder. Ist dann der Niederschlag nicht farblos, so löst man ihn wieder in Chlorwasserstoffsäure auf, behandelt von Neuem mit Kohle und schlägt mit Ammoniak nieder *).

Der Narcotin wird auf diese Art in weifsen, leichten Flocken erhalten. In kochendem Spiritus oder Aether aufgelöst, schiefst es in farblosen Krystallen an, welche gewöhnlich gröfser, als die vom Morphin ausfallen, oder auch in perlmutterglänzenden Schuppen. In fester Form ist es ohne Geschmack. Es schmilzt bei einer wenig erhöhten Temperatur und verliert 2 bis 3 Procent an Gewicht. Läfst man die geschmolzene Masse langsam erkalten, so sieht man auf ihrer Oberfläche sich mehrere Krystallcentra bilden, die sich allmählich vergröfsern und vollkommen isolirte krystallinische Halbkugeln bilden; kühlt man aber die geschmolzene Masse schnell ab, so bleibt sie durchsichtig und bekommt Sprünge. — Im Feuer verhält es sich wie das Morphin. Von kaltem Wasser wird es nicht aufgelöst, und kochendes nimmt kaum $\frac{1}{400}$ davon auf. Kalter Alkohol löst davon $\frac{1}{150}$, aber kochendes $\frac{1}{24}$ seines Gewichts auf. Aether löst dasselbe reichlich auf, und weit mehr noch in der Wärme. Keine von diesen Auflösungen reagirt alkalisch. Auch von fetten und flüchtigen Oelen wird es aufgelöst. Die dasselbe vom Morphin unterscheidenden Merkmale sind folgende: 1) in isolirter Form ist es geschmacklos, während Morphin bitter schmeckt; 2) ist es in Aether auflöslich, wovon Morphin nicht, oder in weit geringerem Grade aufgenommen

*) Nach Wittstock erhält man das Narcotin aus dem, beim Morphin erwähnten, durch Kochsalz in dem sauren Opium-Auszug erhaltenen Niederschlag, worin es noch mit Farbstoff verunreinigt ist. *W.*

Digitized by Google

wird, und 3) bringt es, weder als Salz noch für sich, mit Eisenoxydsalzen die, das Morphin und seine Salze charakterisirende, blaue Farbe hervor.

Es ist nur von Pelletier und Dumas analysirt worden, welche dasselbe aus 68,88 Kohlenstoff, 5,91 Wasserstoff, 7,21 Stickstoff und 18,00 Sauerstoff zusammengesetzt fanden. — Die nächste Anzahl von ganzen Atomen, welcher sich diese Zahlen ziemlich gut nähern, ist: 20 Kohlenstoff, 21 Wasserstoff, 2 Stickstoff und 4 Sauerstoff. Ein Atom wiegt dann 2236,76. Seine Sättigungscapacität ist nicht ausgemittelt.

Die Narcotinsalze erhält man so, daſs man von verdünnten Säuren so viel Narcotin auflösen läſst, als sie aufnehmen können, worauf man die Flüssigkeit abdampft. Sie haben alle einen bitterern Geschmack als die Morphinsalze, sind in Wasser leicht auflöslich und röthen das Lackmuspapier. Sie werden sowohl von Alkalien als von Galläpfelinfusion, und von letzterer mit hellgelber Farbe gefällt. Mehrere derselben sind in Alkohol und vorzüglich in Aether auflöslich; es sind nur wenige derselben näher untersucht. Salpetersäure löst das Narcotin unzersetzt auf; war aber die Säure mehr concentrirt, so färbt sie sich gelb (nicht roth) damit, und giebt, wenn sie damit erhitzt wird, Oxalsäure und eine eigene bittere Materie. Man weiſs, daſs essigsaures Morphin von basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt wird, dadurch, daſs das Bleioxydsalz neutral wird, indem es die Säure dem Narcotinsalze entzieht, was mit essigsaurem Morphin nicht der Fall ist *). Von Chlorwasserstoffsäure wird es zu einer Verbindung aufgelöst, die nach dem Abdampfen nicht krystallisirt erhalten werden kann.

Narcotin äuſsert keine besonders ausgezeichneten Wirkungen als innerliches Heilmittel. Orfila giebt an, daſs es, in jeder Form, von Menschen zu einigen Drachmen des

*) Nach Wittstock sind die aus der Auflösung des Narcotins in Essigsäure angeschossenen Krystalle reines Narcotin. *W.*

Digitized by Google

des Tages ohne alle Wirkung genommen werden kann. Eine halbe Drachme davon, in Oel aufgelöst, tödtet Hunde ziemlich schnell; kleinere Dosen langsamer und unter Erzeugung eines Stupors, mit offenen Augen, aus dem sich das Thier nicht erwecken läfst. Die Einsprützung dieser Auflösung in die Jugularvene tödtet sogleich; dagegen ist es, in das Zellgewebe gebracht, ohne Wirkung. Essigsaures Narcotin ist bei Hunden fast ohne Wirkung, so dafs die Säure offenbar seinen Einfluſs auf den lebenden Körper zu vernichten scheint.

Strychnin.

Diese Substanz wurde 1818 von Pelletier und Caventou entdeckt. Es kommt in der Natur in mehreren Species von Strychnos vor. Sie fanden dasselbe in der Frucht von *Str. Faba Ignatii* (in der Pharmacie Ignatiusbohne genannt), von *Str. Nux vomica* (Krähenaugen) und in dem Holze von *Strychnos Colubrina*. Sie fanden dasselbe nachher noch in einem giftigen Präparat, Upas oder Woorara genannt, womit die Eingebornen auf Borneo ihre Pfeile zu vergiften pflegen. In allen diesen kommt es mit Igasursäure verbunden und meistens mit dem Salze noch einer anderen vegetabilischen Salzbasis, dem Brucin, vermischt vor, von welchem letzteren man es bei der Darstellung zu befreien suchen mufs. Das Upas hält indessen nur Spuren von letzterem.

Das Strychnin erhält man am leichtesten aus der Ignatiusbohne, aber seine Bereitung daraus wird kostbar. Pelletier und Caventou schreiben vor, die Bohnen zu raspeln, sie mit Aether zu digeriren, welcher ein eigenes Fett auflöst, und sie hierauf mehrere Male mit Alkohol auszukochen, diesen abzudestilliren und darauf das übrigbleibende Extract mit Wasser und Magnesia zu kochen. Der Niederschlag wird wohl ausgewaschen, getrocknet und mit wasserfreiem Alkohol gekocht, welcher das Strychnin auszieht. Die Ignatiusbohne enthält sehr wenig Brucin.

Aber theils ist die Ignatiusbohne nicht immer so leicht

Digitized by Google

zu bekommen, theils ist die Behandlung mit Aether auch kostbar, während dagegen die Krähenaugen überall zu haben sind. Sie enthalten zwar weniger Strychnin und sind schwer zu zerkleinern, aber dessen ungeachtet können sie mit gröfserem Vortheil angewendet werden. Man trocknet die Krähenaugen im Backofen, wodurch sie so spröde werden, dafs sie, noch heifs und ehe sie wieder Feuchtigkeit angezogen haben, zu Pulver gestofsen werden können; dieses wird mit Alkohol digerirt, so lange dieser noch etwas auflöst, und die Auflösung abdestillirt, bis der gröfste Theil vom Spiritus abgedampft ist. Oder man befeuchtet auch die Krähenaugen mit ganz wenig Wasser oder Essig, bis sie so weich geworden sind, dafs sie sich zerrühren lassen, worauf sie mit Spiritus übergossen und mehrere Male mit neuen Portionen digerirt werden. Der Spiritus wird dann abdestillirt. Die in beiden Fällen zurückbleibende Masse wird mit viel Wasser vermischt und mit Magnesia gekocht, welche das Strychnin ausfällt *). Der Niederschlag wird gut mit kaltem Wasser gewaschen und mit kochendem Alkohol von 0,806 behandelt. Diese Auflösung wird bis zur dünnen Syrupsconsistenz abdestillirt; sie bildet nach dem Erkalten ein Magma, welches nach einiger Zeit körnig wird. Sobald dieſs geschehen ist, wird es durch Waschen mit kaltem Spiritus von 0,88 spec. Gewicht vom Extractiv- und Farbstoff, so wie von Brucin befreit; das Strychnin bleibt dabei unaufgelöst, man löst es in kochendem Alkohol auf, und läfst es anschiefsen. Schlägt man bei dieser Darstellung die Salzbase, statt mit Magnesia, mit kaustischem Kali oder Ammoniak nieder, so scheidet sie sich als eine zähe, klebrige Masse aus, die nach einigen Tagen in der Luft aufschwillt und zu Pulver zerfällt, indem sie Wasser anzieht. Dieſs rührt von dem darin enthaltenen Bru-

*) Aus der filtrirten, dem freiwilligen Verdampfen überlassenen Flüssigkeit werden, nach Pelletier und Caventou, auf jedes Pfund Med. Gewicht Krähenaugen 10 Gran krystallisirtes Brucin erhalten.

Digitized by Google

cin her, welches wasserfrei niedergeschlagen wird, und sich in Hydrat verwandelt. 1 Pfund Med. Gew. Krähenaugen giebt 17, höchstens 18 Gran Strychnin *).

Das Strychnin schiefst aus einer mit Wasser etwas verdünnten Alkohol-Auflösung beim freiwilligen Verdampfen in sehr kleinen, weifsen, vierseitigen, von allen 4 Flächen aus zugespitzten Prismen an. Bei schneller und zu weit getriebener Abdampfung setzt es sich als körniges Pulver ab. Auf Pflanzenfarben reagirt es sehr deutlich alkalisch, und hat einen höchst bitteren, fast unerträglichen und hintennach etwas metallischen Geschmack. Es hat keinen Geruch, ist an der Luft unveränderlich, schmilzt

*) Nach Wittstock erhält man nach folgender Methode aus 16 Unzen Krähenaugen 40 Gran salpetersaures Strychnin und 50 Gran salpetersaures Brucin. Die Krähenaugen werden mit Branntwein von 0,94 einmal aufgekocht, die Flüssigkeit abgegossen, die Krähenaugen im Trockenofen getrocknet, worauf sie sich leicht pulvern lassen. Sie werden dann noch 2—3 Mal mit Branntwein ausgezogen, die Flüssigkeit alle zusammengegossen und der Weingeist abdestillirt. Die übrigbleibende Flüssigkeit wird mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, wodurch Farbstoff, Fett und Pflanzensäuren ausgefällt werden. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird so weit eingedampft, dafs für jede 16 Unzen Krähenaugen 6—8 Unzen Flüssigkeit bleibt, auf diese Menge 2 Drachmen Magnesia zugesetzt, und damit mehrere Tage lang stehen gelassen, damit sich auch alles Brucin ausscheidet. Der Niederschlag wird auf Leinwand gebracht, ausgepreſst, mit kaltem Wasser wieder angerührt, wieder ausgepreſst, und dieſs einige Mal wiederholt. Hierauf wird er getrocknet, gepulvert, mit Alkohol von 0,835 ausgezogen, und von diesem Auszug der Alkohol dann abdestillirt, wobei sich das Strychnin als weifses, krystallinisches Pulver ausscheidet und schon so ziemlich rein erhalten wird, während in der Mutterlauge das Brucin bleibt. Es ist aber nun am besten, sowohl diese als das Strychnin zusammen in sehr verdünnter Salpetersäure, von der man keinen Ueberschufs zusetzen darf, aufzulösen, und bei mäfsiger Wärme abzudampfen, wobei das Strychninsalz in federartigen, völlig weifsen und reinen Krystallen anschiefst, die man wegnimmt. Später krystallisirt ein Theil Brucinsalz in festen Krystallen, das meiste aber bildet wegen fremder Einmengungen eine gummiähnliche Masse, die man wieder mit Magnesia, Alkohol u. s. w. zu behandeln hat, um das Brucinsalz krystallisirt zu bekommen. Beim Ausfällen des Brucins bleibt immer viel aufgelöst, das sich erst nach 6—8 Tagen in krystallinischen Körnern absetzt. *W.*

Digitized by Google

nicht beim Erhitzen, verliert dabei kein Wasser und zersetzt sich schon bei einer Temperatur zwischen +312° und 315°. Bei trockner Destillation giebt es eine schwarze, sich aufblähende Masse, entwickelt die gewöhnlichen Destillationsproducte, welche wenig Ammoniak enthalten, und hinterläfst eine aufgeschwollene Kohle. In Wasser ist es äufserst schwer auflöslich; von kochendem bedarf es 2500 und von kaltem 6667 Theile zur Auflösung, und diese letztere Auflösung, mit noch 100 Mal so viel Wasser verdünnt, schmeckt bemerklich bitter. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst, auch wenn er nicht gänzlich wasserfrei ist. Von Aether dagegen wird es wenig oder nicht aufgenommen. Flüchtige Oele lösen dasselbe auf, und aus einer solchen in der Wärme gesättigten Auflösung schiefst beim Erkalten ein Theil vom Aufgelösten an. Fette Oele lösen höchst unbedeutend davon auf, nehmen aber einen bitteren Geschmack davon an. Mit Schwefel vermischt und erhitzt, zersetzt es sich bei der Schmelzhitze des Schwefels und entwickelt Schwefelwasserstoffgas.

Das Strychnin ist von Pelletier und Dumas analysirt, welche es zusammengesetzt fanden aus Kohlenstoff 78,22, Wasserstoff 6,54, Stickstoff 8,92 und Sauerstoff 6,38. Diese Zahlen kommen folgenden ganzen Atomgewichten am nächsten; 32 Kohlenstoff, 33 Wasserstoff, 3 Stickstoff und 2 Sauerstoff. Ein Atom Strychnin wiegt dann 3117,36. Wird aber das Atomgewicht nach der Quantität von Schwefelsäure berechnet, welche von Strychnin gesättigt wird, so wiegt es 4779,33 oder $1\frac{1}{2}$ Mal so viel, und Sauerstoff in der Säure und in der Base sind sich gleich.

Die Strychninsalze sind mehr untersucht, als die Salze der übrigen vegetabilischen Salzbasen. Das Strychnin gehört zu den basischten und schlägt die meisten nicht alkalischen unorganischen Basen nieder, von denen mehrere Doppelsalze damit geben. Der Geschmack der Salze ist höchst bitter und unangenehm. Sie werden vom Gerbstoff gefällt, und nehmen, in trockner Form mit Salpetersäure vermischt, eine rothe Farbe damit an; eine Er-

Digitized by Google

scheinung, wovon indessen ein fremder Bestandtheil die Ursache ist, welcher, wie ich nachher zeigen werde, sich schwer entfernen läfst. Das Strychnin hat eine sehr geringe Sättigungscapacität, die mit 2,0925 ausgedrückt werden kann, und seine neutralen Salze bestehen aus 3 Atomen Basis und 2 Atomen Säure.

Schwefelsaures Strychnin: *a)* neutrales, schiefst in kleinen, cubischen Krystallen an, die an der Luft unklar werden, ohne dabei bemerkenswerth an Gewicht zu verlieren. Das Salz schmilzt bei einer sehr gelinden Hitze in seinem Krystallwasser und erstarrt wieder, nachdem es ausgetrieben ist; es hat dann 3 Procent Wasser verloren, dessen Sauerstoff halb so viel wie der der Base beträgt. Es bedarf zur Auflösung 10 Th. Wassers. *b)* Zweifach schwefelsaures erhält man durch Zusatz eines Ueberschusses von Schwefelsäure, den man nach dem Abdampfen mit Aether wegnimmt. Es schiefst in feinen, zugleich sauer und bitter schmeckenden Nadeln an. Schwefelsaures Kupferoxyd-Strychnin erhält man, wenn die Auflösung eines Kupferoxydsalzes mit Strychnin gekocht, vom niedergeschlagenen Kupferoxyd abfiltrirt, und die blafsgrüne Flüssigkeit zum Anschiefsen abgedampft wird. Das Salz krystallisirt in langen, grünen Nadeln. Salpetersaures Strychnin: *a)* neutrales, wird durch Sättigen von verdünnter Salpetersäure mit Strychnin erhalten. Es schiefst nach dem Abdampfen in perlmutterglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln an. In warmen Wasser ist es bedeutend auflöslicher als in kaltem, es löst sich unbedeutend in Alkohol und gar nicht in Aether auf. In trockner Form wird es, etwas über $+100°$ erhitzt, leicht zerstört, es wird gelb, bläht sich auf, verpufft, aber ohne Feuer, und hinterläfst eine kohlige Masse. *b)* Zweifach salpetersaures entsteht, wenn zu einer gesättigten lauen Auflösung des neutralen Salzes einige Tropfen Salpetersäure gemischt werden. Beim Erkalten schiefst das saure Salz in äufserst feinen Nadeln an. Beim Trocknen wird es roth, und beim Erhitzen zersetzt es sich mit Verpuffung und mit Entwickelung von

Digitized by Google

Feuer. Wird salpetersaures Strychnin mit einer concentrirten freien Säure vermischt, oder wird Strychnin mit concentrirter Salpetersäure übergossen, so färbt es sich roth, bis blutroth, und diese Farbe geht allmählich in Gelb, und zuletzt in Grüngelb über. Durch fortgesetzte Einwirkung entsteht Oxalsäure. Diese Veränderungen werden mit Hülfe der Wärme auch durch eine weniger concentrirte Säure hervorgebracht, aber eine sehr verdünnte verändert das Strychnin nicht. Wird die rothe Masse durch Ammoniak oder Magnesia gefällt, so erhält man ein rothgelbes, in geringem Grade in Wasser mit pomeranzengelber Farbe auflösliches Pulver. Von Säuren wird es wieder mit rother Farbe aufgelöst. Ist das Salz durch die Einwirkung der Säure gelb geworden, so wird von Alkali oder Magnesia nichts mehr gefällt. Wird das rothe Salz mit schwefelichter Säure oder mit Oxydulsalzen von Zinn oder Eisen vermischt, so verliert es seine Farbe wieder, gerade so, als hätte die Salpetersäure das Strychnin auf eine höhere Oxydationsstufe gebracht, von der es wieder reducirt würde. Nachdem die rothe Farbe in Gelb übergegangen ist, wird sie nicht mehr von diesen Reagentien weggenommen. Pelletier und Caventou glaubten anfangs, diese Erscheinungen rührten wirklich davon her, dafs das Strychnin von Salpetersäure höher oxydirt werde, und eine oxydirtere Base bilde, die durch ihre Eigenschaft, rothe Salze zu geben, ausgezeichnet wäre; aber bei Untersuchung des Upasgiftes erhielten sie ein Strychnin, welches, bei allen wesentlichen Charakteren dieser vegetabilischen Salzbasis, sich davon darin unterschied, dafs es von Salpetersäure grün gefärbt wurde. Wenn das so beschaffene Strychninsalz mit Wasser und Blutlaugenkohle digerirt wurde, so wurde der fremde grün färbende Stoff abgeschieden, und dann veränderte Salpetersäure die Farbe des Strychnins nicht mehr. Bei dieser Untersuchung des Upasgiftes glückte es ihnen, sowohl diese, durch Salpetersäure grün werdende Materie für sich darzustellen, als auch einen gelben Farbstoff abzuscheiden, welcher von Salpetersäure blutroth und durch

Digitized by Google

schweflichte Säure oder Oxydulsalze wieder farblos wurde. Es war also offenbar, dafs letztere Materie dieselbe war, welche in den Krähenaugen das Strychnin begleitet, und welche im Upasgifte von dem grünfärbenden Stoffe vom Strychnin verdrängt war. Als sie nachher Strychninsalze aus Krähenaugen mit Blutlaugenkohle behandelten und sie umkrystallisirten, so wurden sie fast gänzlich, jedoch nicht vollkommen, von dem mit Salpetersäure roth werdenden Stoff befreit, der also nichts anderes als eine fremde Einmengung ist. Phosphorsaures Strychnin ist schwer neutral zu bekommen, was sich nur durch doppelte Zersetzung bewirken läfst. Wenn Phosphorsäure bis zur Sättigung Strychnin auflöst, so entsteht nur ein saures Salz, welches beim Abdampfen in vierseitigen Prismen anschiefst. Kohlensaures Strychnin erhält man sowohl durch doppelte Zersetzung, als dadurch, dafs man Strychnin mit Wasser vermischt und Kohlensäuregas hineinleitet. Das Strychnin wird davon aufgelöst, und an der Luft fällt aus der Auflösung nach und nach das neutrale Salz in kleinen Krystallkörnern heraus. Es ist in Wasser etwas auflöslich. Oxalsaures Strychnin ist in Wasser sehr leicht auflöslich; mit Ueberschufs an Säure krystallisirt es. Weinsaures Strychnin eben so. Essigsaures Strychnin ist sehr leicht auflöslich und schiefst schwer an, wenn es neutral ist; mit Ueberschufs an Säure aber krystallisirt es leicht.

Von den Haloïdsalzen des Strychnins sind mehrere untersucht. Chlorwasserstoffsaures Strychnin schiefst in warzenförmig zusammengehäuften vierseitigen Nadeln an, welche an der Luft unklar werden. In Wasser löst es sich viel leichter auf, als das schwefelsaure Salz. Beim Erhitzen des Salzes, bis zur anfangenden Zersetzung der Base, entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure. Wird Chlorgas in mit Wasser vermischtes Strychnin geleitet, so löst sich die Base, wahrscheinlich zu chlorsaurem und chlorwasserstoffsaurem Salz auf; aber beim Abdampfen wird die Masse braun. Jodwasserstoffsaures Strychnin schiefst in weifsen Nadeln an. Wird

Digitized by Google

Strychnin mit Jod digerirt, so röthet es sich, wie mit Salpetersäure; ist aber die Flüssigkeit sehr verdünnt, so wird sie gelb und giebt nach dem Abdampfen das hydriodsaure Salz. Cyanwasserstoffsaures (blausaures) Strychnin wird durch Auflösung der Base in der Säure erhalten. Die Auflösung kann abgedampft werden, ohne dafs die Säure entweicht, und schiefst in Krystallen an, oder kann selbst eingetrocknet werden, worauf es sich wiederum leicht in Wasser auflöst und Eisensalze mit blauer Farbe fällt.

Das Strychnin und seine Salze gehören zu den heftigsten und gefährlichsten Giften, welche wir kennen, und die Salze sind im Allgemeinen wegen ihrer Auflöslichkeit weit giftiger, als die Base selbst. Sie sind gleich tödtlich, sie mögen verschluckt oder z. B. durch damit vergiftete Pfeile in Wunden gebracht werden. Der Tod erfolgt gewöhnlich sehr schnell, oft innerhalb weniger Minuten. Die Wirkungen äufsern sich durch krampfhafte Zusammenziehungen der Rückenmuskeln, wodurch der ganze Körper nach hinten gezogen wird (Tetanus, Starrkrampf), und das Leben verlöscht. Man kommt selten früh genug dazu, etwas dagegen versuchen zu können. Man hat das Strychnin nicht ohne Erfolg als inneres Heilmittel gegen Lähmungen aller Art und gegen örtliche Atrophien, aber in sehr kleinen Dosen, wie $\frac{1}{12}$ Gran, angewendet.

Brucin.

Diese Salzbasis wurde von Pelletier und Caventou in der Rinde von *Brucea antidysenterica*, gewöhnlich falsche Angustura genannt, entdeckt. Sie kommt aufserdem, wie schon erwähnt wurde, mit Strychnin in den Strychnosarten, zumal in der *Nux vomica*, vor. In der Brucea ist sie mit Galläpfelsäure verbunden, und in den Strychnosarten mit Igasursäure.

Nach Pelletier und Caventou kommt seine Darstellungsweise aus der Rinde von Brucea ganz mit der Ausziehung des Strychnins aus der Ignatiusbohne überein.

Digitized by Google

Aber das erhaltene Brucin muſs zur Reinigung von färbenden Stoffen mit Oxalsäure gesättigt, zur Trockne abgedampft und kalt, d. h. nahe am Gefrierpunkt, mit wasserfreiem Alkohol macerirt werden, welcher die Farbstoffe, mit Hinterlassung des oxalsauren Salzes, auflöst. Dieses wird dann in Wasser aufgelöst, durch Magnesia zersetzt, und der Niederschlag mit Alkohol behandelt.

Magendie schreibt vor, den Niederschlag durch Magnesia mit ganz wenig Wasser zu waschen, weil das Brucin in Wasser nicht unauflöslich ist, und den Alkohol mit Aether zu vermischen, um die Auflösung des oxalsauren Salzes in ersterem zu verhindern.

Thénard schreibt vor, die Rinde mit Wasser auszuziehen, die Auflösung mit etwas Oxalsäure zu vermischen, zur Extractdicke abzudampfen, und dieses bei 0° Temperatur mit wasserfreiem Alkohol zu behandeln, welcher alles andere, nicht aber das oxalsaure Brucin auflöst. Nach dem Kochen dieses Salzes mit Wasser und Magnesia, wird das gefällte Brucin mit kochendem Alkohol ausgezogen, woraus es nachher beim Erkalten krystallisirt. Das von Brucea erhaltene Brucin ist frei von Strychnin.

Die Gewinnung des Brucins aus den Krähenaugen habe ich schon beim Strychnin erwähnt. Man erhält es dabei aus allen Alkohol-Auflösungen des Strychnins, nachdem letzteres herauskrystallisirt ist. Ich werde nachher anführen, wie man sie als salpetersaure Salze von einander trennt.

Das Brucin schieſst aus einer mit etwas Wasser versetzten Alkohol-Auflösung, wenn man sie freiwillig abdampfen läſst, in farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen an. Bei einer schnelleren Abdampfung bildet es entweder perlmutterglänzende Blättchen oder eine blumenkohlähnliche Auswachsung. Diese Krystalle sind das Hydrat vom Brucin. Sie haben einen starken und lange anhaltenden bitteren Geschmack. Wird das Hydrat etwas über +100° erhitzt, so schmilzt es und giebt bis gegen 19 Procent von seinem Gewicht Wasser

Digitized by Google

ab, welches 2 Mal den Sauerstoff des Brucins enthält. Pelletier und Dumas fanden, dafs sich 100 Th. wasserfreies Brucin mit 22,6 Th. Wasser verbinden. Die geschmolzene Masse erstarrt zu einer nicht krystallinischen, wachsähnlichen Substanz. Gepulvert und mit Wasser übergossen, nimmt es nach einigen Tagen sein Hydratwasser wieder auf. Die klebrige, zähe Masse, welche von kaustischem Alkali aus der Auflösung des Extracts der Krähenaugen gefällt wird (p. 258.), ist ebenfalls wasserfreies Brucin, welches aufschwillt und in reinem Wasser zerfällt, womit sich das Wasser auf der einen Seite mit der Salzbase vereinigt, und auf der anderen färbende Pflanzenstoffe auszieht, welche in chemischer Verbindung damit niedergefallen waren. In offenem Feuer und bei der trocknen Destillation verhält sich das Brucin wie die vorhergehenden. Es braucht 850 Th. kalten und 500 Th. kochenden Wassers zur Auflösung. Das unreine, extractivstoffhaltige, ist noch auflöslicher. In Alkohol, und selbst in Weingeist von 0,88, löst es sich sehr leicht auf. Von Aether und von fetten Oelen wird es nicht aufgelöst, aber in geringer Menge von flüchtigen Oelen. Zu den ausgezeichneten Charakteren des Brucins gehört vorzüglich, dafs, nachdem es bei der Behandlung mit Salpetersäure eine rothe oder gelbe Farbe angenommen hat und man Zinnchlorür zumischt, das Gemische eine schön violette Farbe annimmt, und sich ein ähnlich gefärbter Niederschlag absetzt. Auf diese Weise unterscheidet man Brucin und Morphin. Es dient auch zur Unterscheidung vom Strychnin, wiewohl nicht immer recht sicher, weil bisweilen das Strychnin brucinhaltig ist, was man aber auf diese Weise am besten entdeckt.

Das Brucin ist von Pelletier und Dumas analysirt. Sie fanden darin 75,04 Kohlenstoff, 6,52 Wasserstoff, 7,22 Stickstoff und 11,21 Sauerstoff. Dieſs kommt folgenden Atomgewichten sehr nahe: 35 Kohlenstoff, 37 Wasserstoff, 3 Stickstoff und 4 Sauerstoff. Das Atom wiegt dann 3589,89. Berechnet man es aber nach dem Gewicht

Digitized by Google

Schwefelsäure, wovon die Base neutralisirt wird, so wird es gerade $1\frac{1}{2}$ Mal so schwer, weil die Base in dem neutralen Salz 2 Mal den Sauerstoff der Säure enthält.

Die Brucinsalze haben einen sehr bitteren Geschmack, die meisten derselben krystallisiren; sie werden, aufser von Alkalien und alkalischen Erden, auch von Morphin und Strychnin zersetzt, welche das Brucin niederschlagen. Seine Sättigungscapacität ist sehr geringe, und wird mit 1,933 ausgedrückt; seine neutralen Salze bestehen aus 3 Atomen Basis und 2 Atomen Säure. Schwefelsaures Brucin: *a)* neutrales, ist in Wasser sehr leicht auflöslich und schiefst in langen, vierseitigen Nadeln an. Es wird auch etwas von Alkohol aufgelöst. *b)* Saures schiefst leicht an, wenn man einer Auflösung des neutralen Salzes etwas Säure im Ueberschufs zusetzt. Aether zieht aus dem Salze den Theil Säure, welcher es zum sauren macht, nicht aus, wäscht aber den überflüssig zugesetzten, nicht gebundenen Theil der Säure ab. Sowohl Eisen- als Kupfer-Vitriol werden partiell vom Brucin zersetzt, wodurch Doppelsalze mit diesen unorganischen Basen entstehen. Salpetersaures Brucin: *a)* neutrales, erhält man nicht angeschossen, sondern giebt nach dem Eintrocknen eine gummiähnliche Masse. *b)* Saures bildet sich durch Zusatz von etwas freier Säure zur Auflösung des neutralen Salzes. Es schiefst in vierseitigen, mit 2 Flächen zugeschärften Prismen an. Beim Erhitzen wird es roth, nachher schwarz und verpufft mit Feuer. Zur Scheidung des Brucins vom Strychnin benutzt man mit Vortheil ihre sauren salpetersauren Salze. Das Brucinsalz schiefst zuerst an, es ist schwer auflöslich, und seine Krystalle sind hart, während dagegen das nadelförmige Strychninsalz weich und biegsam ist. Von concentrirter Salpetersäure wird das Strychnin zuerst roth, und dann gelb gefärbt. Phosphorsaures Brucin bekommt man in neutralem Zustand nicht angeschossen, aber mit Ueberschufs an Säure krystallisirt es in grofsen, rechtwinkligen, vierseitigen Tafeln, welche an der Luft verwittern und leicht auflöslich

Digitized by Google

sind. Oxalsaures Brucin krystallisirt in langen Nadeln, zumal mit Ueberschufs an Säure. Essigsaures Brucin ist leicht auflöslich, krystallisirt aber nicht.

Von den Haloïdsalzen sind folgende untersucht: Chlorwasserstoffsaures Brucin schiefst leicht in vierseitigen, schief abgestumpften Prismen an, die bisweilen haarfein sind. An der Luft verändert es sich nicht. Jodwasserstoffsaures Brucin bildet sich, wenn Brucin und Jod zusammen in Wasser aufgelöst werden, wobei zugleich jodsaures Brucin entsteht; die Salze sind aber nicht für sich untersucht.

Auf den lebenden Körper äufsert das Brucin giftige Wirkungen ganz gleich denen, welche durch Strychnin hervorgebracht werden; aber um sie in demselben Grade zu bewirken, wird eine bedeutend gröfsere Dosis von Brucin, als von Strychnin erfordert.

Chinin und Cinchonin.

Von diesen beiden Salzbasen ist das Cinchonin, wegen seiner Eigenschaft, leicht zu krystallisiren, von Duncan, Gomès, Laubert und Pfaff bemerkt und für das hauptsächlich Wirksame der Chinarinde angesehen worden; aber die alkalischen Eigenschaften des Cinchonins wurden zuerst von Pelletier und Caventou dargethan, welche zugleich das Chinin entdeckten. Diese beiden Salzbasen kommen in den meisten Arten von Chinarinde vor, in denen sie sich mit Chinasäure zu Salzen vereinigt finden. Die graue Chinarinde enthält das meiste Cinchonin, und die gelbe das meiste Chinin.

Die Methoden, nach welchen man diese Salzbasen aus der Chinarinde auszieht, sind sehr verschieden. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dafs Wasser allein dieselben nicht vollständig auszuziehen vermag, weil sich die neutralen Salze in der Rinde durch die Einwirkung des Wassers in unauflöslichere saure Salze und schwerlösliche basische verwandeln. Deswegen enthält solche Chinarinde, welche in den Apotheken zu Infusionen oder Decocten

Digitized by Google

gebraucht worden ist, noch den gröfsten Theil dieser Salzbasen. Als Auflösungsmittel wendet man eines der folgenden an:

1) Alkohol. Pelletier und Caventou schreiben vor, mit Alkohol ein Extract von der Rinde zu bereiten, aus diesem mit warmer und sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure Alles auszuziehen, was sie aufzulösen vermag, die saure Flüssigkeit mit Magnesia zu sättigen, und sie dann mit einem Ueberschufs davon zu kochen, abzuseihen, den Niederschlag zu trocknen und ihn mit kochendem Alkohol auszuziehen.

2) Verdünnte Säuren. Henry's Methode verdient hierbei den Vorzug. Er kocht gröblich gepulverte Chinarinde mit dem 8fachen Gewichte Wassers, das mit 5 Procent Schwefelsäure versetzt ist, und wiederholt diefs noch ein Mal mit einer neuen Portion saurem Wasser, filtrirt und preſst das Unaufgelöste aus, vermischt die Auflösung mit $\frac{1}{4}$ vom Gewichte der Chinarinde ungelöschtem Kalk, rührt wohl um, und seiht die Flüssigkeit, sobald sie alkalisch reagirt, ab, wäscht die Kalkmasse mit ein wenig Wasser aus, preſst sie aus und trocknet sie, worauf er sie 3 Mal mit Alkohol von 0,836 kocht; der Alkohol wird abfiltrirt, mit ein wenig Wasser vermischt und abdestillirt, worauf die Basen in Gestalt einer bräunlichen zähen Masse zurückbleiben, und also noch nicht völlig rein sind.

3) Zuerst Alkali und dann Säure. Dieses Verfahren hat zum Endzweck, in der Rinde die Salzbasen zurückzubehalten, indem man mit alkalischem Wasser Säuren, Farbstoff, Extract, Gummi u. a. auszieht. Badollier kocht ein Pfund Chinarinde eine Stunde lang mit 4 Pfund Wasser, wozu er nach und nach so viel Kalihydrat setzt, daſs die Flüssigkeit nach beendigtem Kochen alkalisch schmeckt. Er läſst sie erkalten, filtrirt, wäscht den Rückstand mit wenig Wasser und preſst ihn aus. Darauf wird er mit lauem Wasser angerührt, welches man nach und nach in kleinen Antheilen mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, bis das Gemische, nach fortge-

Digitized by Google

setzter Maceration, deutlich das Lackmuspapier röthet. Es wird hierauf abgeseiht, und, zur Ersparung der Magnesia, mit schwefelsaurer Talkerde versetzt, und dann mit im Ueberschufs zugesetztem Kali gefällt. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und mit Alkohol behandelt. Der Zusatz des Talkerdesalzes, welcher zur Fällung der Base nicht nöthig wäre, geschieht darum, weil man bei der zuerst erwähnten Bereitungsmethode zu bemerken glaubte, dafs die Talkerde eine Portion Farbstoff zurückhalte, welcher dann nicht vom Alkohol mit den Basen aufgenommen wird. — Stoltze schreibt folgende Bereitungs-Methode vor: 1 Th. grob gestofsener Chinarinde wird mit dem 6fachen Gewichte gutem Kalkwasser eingekocht, bis Alles einen Brei bildet, worauf man erkalten läfst und das Flüssige auspreſst. Diefs wird noch zwei Mal mit der ausgepreſsten Masse wiederholt. Die so ausgekochte Chinarinde wird mit Wasser angerührt, zu welchem man $\frac{1}{16}$ vom Gewicht der Rinde Chlorwasserstoffsäure von 1,175 setzt, so dafs das Gemische einen Brei bildet, welchen man 24 Stunden lang bei einer, $+50°$ nicht übersteigenden, Temperatur digeriren läfst; denn bei einem höheren Wärmegrad färbt sich die Flüssigkeit. Die Auflösung wird abgeseiht und der Rückstand noch einmal mit saurem Wasser behandelt, worauf die klare Flüssigkeit bei gelinder Wärme durch Abdampfen concentrirt und hierauf mit kaustischem Kali gefällt wird; der Niederschlag ist das Gemenge von beiden Basen.

Auf eine dieser Arten ausgeschieden, sind sie gleichwohl noch nicht vollkommen farblos, weil die Chinarinde einen Farbstoff enthält, der ihnen hartnäckig anhängt; man befreit sie davon, indem man sie in einer Säure auflöst und mit Blutlaugenkohle digerirt. Um alle diese färbenden Stoffe völlig los zu werden, hat man sich auch mit Vortheil folgender Methode von Geiger bedient: Die Chinarinde wird durch Digestion mit Wasser, welches 1 Procent Chlorwasserstoffsäure enthält, ausgezogen. Die saure Flüssigkeit wird bis zu 1,109 spec. Gew. abgedampft, und dann mit Zinnchlorür (salzsaurem Zinnoxy-

Digitized by Google

dul) gefällt, worauf die Flüssigkeit nur gelb erscheint. Das Zinn wird aus der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt, dessen Ueberschufs man abdunsten läfst, und hierauf die Basen durch kaustisches Alkali gefällt. Man hat sich auch, wiewohl mit geringerem Erfolg, statt des Zinnsalzes, des neutralen essigsauren Bleioxyds bedient.

Zur Trennung der beiden Basen hat man mehrere Methoden: 1) Man löst sie in Spiritus auf, dampft die Auflösung bis zu einem gewissen Grad ab, wo beim Erkalten das Cinchonin in Krystallen anschiefst, und das leicht auflösliche Chinin, mit sehr wenig Cinchonin vermischt, in der Auflösung zurückläfst. 2) Man digerirt sie mit Aether, welcher das Chinin auflöst und das Cinchonin zurückläfst, und 3) man sättigt das Gemenge der Basen mit Schwefelsäure, wovon man einen geringen Ueberschufs zusetzt. Dadurch entstehen saure Salze, von welchen das Chininsalz ziemlich schwer auflöslich ist. Nach richtig getroffener Abdampfung schiefst es beim Erkalten rein an, und läfst das sehr leicht auflösliche Cinchoninsalz in der Auflösung zurück, verunreinigt mit sehr wenig Chinin, welches man durch die zuvor erwähnte Behandlung mit Alkohol oder Aether, nach Ausfällung der Basen, abscheiden kann. Aus einem Pfund bürgerl. Gewicht Chinarinde erhält man selten mehr als $1\frac{1}{2}$, höchstens 2 Drachmen von den Basen. Graue China gab, bei Pelletier's und Caventou's Versuchen, nur $18\frac{1}{2}$ Gran, aber aus zusammengerollter rother Rinde erhielten sie 74 Gr. Cinchonin und 107 Gr. Chinin von einem Pfund.

Chinin. Diese Salzbasis wird erhalten, wenn das krystallisirte saure schwefelsaure Salz in Wasser aufgelöst und mit kaustischem Alkali gefällt wird. Es scheidet sich dann in weifsen, käseähnlichen Flocken aus, die nach dem Trocknen selten vollkommen weifs ausfallen. Es ist sehr schwierig, es krystallisirt zu erhalten; man wurde deshalb lange zur Vermuthung verleitet, es könne nicht krystallisirt erhalten werden. Aber Pelletier hat gezeigt, dafs wenn man es bis zur völligen Sättigung in Alkohol

Digitized by Google

von 0,815 auflöst und die Auflösung im Winter an einer trocknen Stelle der freiwilligen Verdunstung überläßt, dasselbe in kleinen Krystallen anschießt, deren Form von der der Cinchoninkrystalle verschieden ist. Sowohl das käseartig gefällte Chinin, als das krystallisirte, sind das Hydrat der Base. Bei gelindem Erhitzen entweicht Wasser, welches zwischen 3 und 4 Procent beträgt (das Gewicht von einem Atom Wasser auf ein Atom Base), und die Masse schmilzt zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche, nach dem Erstarren durchscheinend, einem Harze ähnlich ist, und wie dieses beim Reiben stark negativ elektrisch wird. Wird es im luftleeren Raume geschmolzen, so wird es beim Erstarren krystallinisch, auf der Oberfläche zeigen sich mehrere Krystallsterne und der Bruch ist krystallinisch. Wird die geschmolzene Masse in Wasser gelassen, so schwillt sie allmählich auf, zerfällt und wird zu Hydrat. Das Chinin hat einen äußerst bitteren Geschmak, welcher vollkommen der eigenthümlichen Bitterkeit der Chinarinde gleich ist, die auch davon herzurühren scheint. Es stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapieres wieder her. In Wasser ist es ziemlich auflöslich, weshalb man mit seinem Auswaschen nicht zu lange fortfahren darf, und bei der Bereitung des Chinins im Großen, thut man am besten, das zuvor mit etwas Säure versetzte Waschwasser wieder abzudampfen, und es aus der concentrirten Flüssigkeit wieder niederzuschlagen. 200 Th. kochenden Wassers lösen 1 Th. Chinin auf. Von Alkohol wird es in großer Menge aufgelöst, woraus es sich nach dem Abdampfen in der Wärme als eine weiche, klebrige Masse absetzt. Solches Chinin erhält man aus der Alkohol-Auflösung; nach der Krystallisation des Cinchonins ist es oft sehr unrein, dem man am besten durch Behandlung mit Zinnchlorür oder essigsaurem Bleioxyd abhilft, wie schon erwähnt wurde. Es wird auch von Aether aufgelöst, und auch in geringem Grad und mit Hülfe der Wärme von flüchtigen und fetten Oelen.

Die Zusammensetzung des Chinins ist von Pelletier und

Digitized by Google

und Dumas bestimmt worden. Sie fanden es zusammengesetzt aus: Kohlenstoff 75,00, Wasserstoff 6,66, Stickstoff 8,45, Sauerstoff 10,40, was, zur nächsten Anzahl ganzer Atome reducirt, ausmacht: Kohlenstoff 30, Wasserstoff 32, Stickstoff 3 und Sauerstoff 3. Das Atom wiegt dann 3058,3, und wenn man aus der Analyse des neutralen schwefelsauren Chinins berechnet, wie viel Chinin das Gewicht von einem Atom Schwefelsäure sättigt, so beträgt dieſs das Gewicht von $1\frac{1}{2}$ Atom Base, und der Sauerstoff der Base verhält sich zum Sauerstoff der Säure $=3:2$.

Die Chininsalze zeichnen sich durch ihren intensiven Chinageschmack, und die krystallisirten durch einen Perlmutterglanz aus. Viele sind in Wasser und einige derselben auch in Alkohol und Aether auflöslich. Die auflöslichen werden von Oxalsäure, Weinsäure und Galläpfelsäure und ihren Salzen gefällt. Eben so auch von Galläpfelinfusion. Die Sättigungscapacität des Chinins ist 2,18, und seine neutralen Salze bestehen aus 3 Atomen Basis und 2 Atomen Säure.

Schwefelsaures Chinin: *a)* neutrales, schieſst nach richtiger Abdampfung in schmalen, langen, etwas biegsamen, perlmutterglänzenden Nadeln oder Blättchen an. In kaltem Wasser ist es schwer auflöslich, aber sehr leicht in kochendem, leicht in Alkohol und wenig in Aether. Beim Erhitzen schmilzt es leicht und sieht wie geschmolzenes Wachs aus; bei stärkerem Erhitzen wird es schön roth und verbrennt endlich ohne Rückstand. Die Krystalle enthalten 15,254 Proc. Krystallwasser, welches beim Schmelzen entweicht; dieſs beträgt auf ein Atom Salz (d. h. mit 3 At. Basis und 2 At. Säure) 16 Atome Wasser. An einen trocknen und warmen Ort gelegt, verliert es $\frac{1}{4}$ von seinem Wasser und behält nur 4 Atome, welche dann 4,31 Procent vom Gewichte des Salzes betragen. *b)* Zweifach schwefelsaures. Dieses Salz schieſst in farblosen, durchsichtigen, rechtwinkligen, vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung an; es röthet Lackmuspapier, schmeckt aber nicht sauer. Zur Auflösung bedarf es 11 Th. Wassers von $+12°$ Temperatur;

Digitized by Google

in Spiritus ist es leicht auflöslich, aber schwer in wasserfreiem Alkohol. Es verwittert an der Luft. Es enthält 24,66 Procent Wasser, was auf 3 Atome Basis und 4 At. Säure, d. h. auf 1 Atom saures Salz, 32 Atome Wasser ausmacht. Die hier vorkommenden Multipla von Wasser sind nach Baup's Analyse von diesen Salzen angegeben. Da sie keine geraden Sauerstoffmultipla, weder vom Sauerstoff der Base, noch dem der Säure enthalten, so verdienen sie aus diesem Gesichtspunkt eine nähere Untersuchung. Wohl getrocknetes schwefelsaures Chinin hat die Eigenschaft, wenn es bis gegen $+100°$ und etwas darüber erwärmt wird, im Dunkeln leuchtend zu werden, d. h., ähnlich z. B. dem Flufsspath, zu phosphoresciren. Unterschwefelsaures Chinin erhält man, wenn eine kochendheifs gesättigte Auflösung von neutralem schwefelsauren Chinin mit etwas überschüssig zugesetzter unterschwefelsaurer Baryterde gefällt, kochendheifs filtrirt und erkalten gelassen wird, wobei das Salz in Krystallen anschiefst, die man mit kaltem Wasser, worin es schwer auflöslich ist, abwaschen kann. Salpetersaures Chinin bildet, wenn seine Auflösung beim Abdampfen bis zu einem gewissen Grad von Concentration gekommen ist, ölartige Tropfen, welche nach dem Erstarren wachsähnlich werden. Läfst man diese halbrunden, wachsähnlichen Perlen einige Tage lang mit etwas Wasser bedeckt, so verändern sie nach und nach ihr Ansehen und verwandeln sich in Gruppen von glänzenden, regelmäfsigen Krystallen, und bisweilen wird sogar aus dem Tropfen ein einziger ganzer Krystall. Diese Erscheinung beruht darauf, dafs sich in der Wärme das Salz geschmolzen und ohne Krystallwasser absetzt, und dasselbe allmählich wieder aufnimmt und damit krystallisirt. Das Salz bildet dabei ein kurzes rhomboidales, auf die Basis schief aufgesetztes Prisma, das sich nicht nach natürlichen Durchgängen spalten läfst. Phosphorsaures Chinin schiefst leicht in farblosen, durchsichtigen, etwas perlmutterglänzenden Nadeln an, und ist sowohl in Wasser als in Alkohol leicht auflöslich. Arseniksaures Chinin verhält sich in Allem dem phosphor-

Digitized by Google

sauren ähnlich. Oxalsaures Chinin wird durch Fällung eines auflöslichen Chininsalzes mittelst eines neutralen oxalsauren Salzes erhalten; es ist in kaltem Wasser schwer auflöslich und fällt als ein weifses Pulver nieder. Von kochendem Wasser wird es besser aufgelöst, woraus es beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln anschiefst. Eine gesättigte kochendheifse Auflösung gestehet beim Erkalten. Es ist in Alkohol, zumal in warmen, leicht auflöslich, woraus es sich beim Erkalten zum Theil krystallisirt absetzt. Mit Ueberschufs an Säure ist das Salz in Wasser leicht auflöslich und krystallisirt in Nadeln. Weinsaures Chinin gleicht dem vorhergehenden, ist aber etwas auflöslicher. Essigsaures Chinin krystallisirt in feinen, seidenglänzenden, bisweilen warzenähnlich vereinigten Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, aber in kochendem leicht auflöslich. Galläpfelsaures Chinin fällt als ein weifses Pulver nieder, wenn ein auflösliches Chininsalz mit einem galläpfelsauren Salze vermischt wird. In heifsem Wasser löst es sich ziemlich gut auf, und fällt beim Erkalten wieder nieder. In Spiritus und in überschüssiger Säure löst es sich leicht auf. Der durch Galläpfelinfusion gebildete Niederschlag kann in kochendheifsem, mit freier Säure vermischtem Wasser aufgelöst, und durch eine Auflösung von Leim in Wasser zersetzt werden, welcher den Gerbstoff abscheidet, worauf man die Base mit Alkali ausfällt.

Haloïdsalze. Chlorwasserstoffsaures Chinin ist schwer auflöslich, wiewohl in geringerem Grade als das neutrale schwefelsaure Salz; es schiefst in perlmutterglänzenden Nadeln an. Jodwasserstoffsaures Chinin erhält man, zugleich mit jodsaurem, wenn Chinin und Jod mit warmen Wasser vermischt werden; beide Salze schlagen sich beim Erkalten als ein weifses Pulver nieder.

Cinchonin erhält man, wenn die nicht krystallisirte Mutterlauge vom schwefelsauren Salze mit kaustischem Alkali gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und nach dem Trocknen in kochendem Alkohol aufgelöst wird, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Sobald der

Digitized by Google

Alkohol bei erneuertem Abdampfen keine Krystalle mehr giebt, enthält die Mutterlauge nur Chinin. Durch eine zweite Krystallisation erhält man das Cinchonin ganz frei von Chinin. Es schiefst in kleinen, farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung an. Anfangs schmeckt es wenig, hintennach aber sehr stark und anhaltend; der Geschmack ist dem des Chinins ähnlich. Es stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Erhitzt, verliert es nichts an Gewicht, und schmilzt nicht eher, als bis es sich zu zersetzen angefangen hat, wobei sich aber ein Theil unverändert in glänzenden Nadeln sublimirt. In kaltem Wasser ist es fast unauflöslich, und von kochendem bedarf es 2500 Th. In Alkohol ist es viel schwerer auflöslich, als das Chinin. Die Auflösung schmeckt wie Chinarinde. Von Aether wird es fast nicht aufgelöst, und nur in sehr geringer Menge von fetten und flüchtigen Oelen, so wie von Steinöl; in den warmen Oelen ist es jedoch auflöslicher, und beim Erkalten krystallisirt es wieder heraus.

Das Cinchonin ist von Brande, so wie auch von Pelletier und Dumas analysirt worden. Brande giebt an, das Cinchonin enthalte keinen Sauerstoff. Wird es in trocknem Zustande in kochendem Steinöl aufgelöst und Kalium hineingelegt, so wird es nicht zersetzt, das Kalium oxydirt sich nicht, und das Cinchonin schiefst beim Erkalten auf den blanken Perlen von Kalium an. Bei der trocknen Destillation giebt es keine Spur von Wasser, und in Chlorgas erhitzt, wird das Gas nicht absorbirt, sondern erst, wenn sich die Base bei einer höheren Temperatur zersetzt, bildet sich Chlorwasserstoffgas, ohne Spur von entwickeltem Wasserstoffgas. Bei der Analyse fand Brande das Cinchonin zusammengesetzt aus: Kohlenstoff 78,4, Stickstoff 14,6 und Wasserstoff 7,5.

Pelletier und Dumas dagegen fanden im Cinchonin: Kohlenstoff 76,97, Wasserstoff 6,22, Stickstoff 9,02 und Sauerstoff 7,79, was, zu der nächsten Anzahl ganzer Atome reducirt, ausmacht: Kohlenstoff 39, Wasserstoff 39, Stick-

Digitized by Google

stoff 4 und Sauerstoff 3. Das Atom wiegt dann 3879,76, was auch genau die Quantität von Cinchonin ist, welche das Gewicht von einem Atom Schwefelsäure sättigt, wodurch der Sauerstoff der Base gleich dem Sauerstoff der Säure wird.

Die Cinchoninsalze zeichnen sich durch einen sehr bitteren, dem der Chininsalze nicht unähnlichen Geschmack aus. Es giebt sowohl völlig neutrale, als saure Salze. Sie werden, wie die Chininsalze, von oxalsauren, weinsauren und galläpfelsauren Salzen, so wie von Galläpfelinfusion gefällt. Die neutralen Salze bestehen aus einem Atom Basis und einem Atom Säure. Die Sättigungscapacität ist 2,6.

Schwefelsaures Cinchonin: *a)* neutrales, schießt in Prismen mit rhombischer Basis und zweiflächiger Zuspitzung, oder mit gerade angesetzter Endfläche an. Es ist in Wasser sehr schwer auflöslich, wovon es, bei gewöhnlicher Temperatur, 54 Th. bedarf. Es braucht $6\frac{1}{2}$ Th. Spiritus von 0,85 und $11\frac{1}{2}$ Th. wasserfreien Alkohols. Im Aether ist es unauflöslich. Ueber $+100°$ erhitzt, schmilzt es wie Wachs, und bei noch höherer Temperatur wird es erst roth und zersetzt sich darauf. Die Krystalle enthalten 4,865 Procent Wasser, welche 2 Atome auf 1 Base ausmachen, wodurch der Sauerstoff des Wassers zu dem der Base wird $=2:3$. *b)* Zweifach schwefelsaures ist in Wasser sehr leicht auflöslich, und schießt beim Erkalten einer concentrirten Auflösung in großen regelmäßigen Krystallen an, deren Form ein Octaëder mit rhombischer Basis ist, die man aber gewöhnlich nur segmentförmig angeschossen erhält. Sie lassen sich leicht parallel mit der größeren Achse spalten, und die Spaltungsfläche ist glatt und glänzend. Bei $+14°$ bedarf dieses Salz nicht mehr als 0,46 seines Gewichts Wassers zur Auflösung. Es wird von 0,9 Alkohol, von 0,85 und von gleichen Theilen wasserfreien Alkohols aufgelöst; aber in Aether ist es unauflöslich. In trockner Luft wird es unklar, und mit Hülfe von Wärme verwittert es. Das krystallisirte Salz besteht nach Baup aus 1 At. Basis, 2 At. Säure und 8 At. Wasser (15,518 Pro-

Digitized by Google

cent); und hier fehlt dasselbe multiple Verhältnifs zwischen dem Sauerstoff der Base und dem des Wassers, welches wir schon bei den Chininsalzen bemerkt haben. Diese Salze phosphoresciren beim Erwärmen, wie die Chininsalze. Unterschwefelsaures Chinin erhält man auf gleiche Weise, wie das entsprechende Chininsalz, dem es ähnlich ist. Salpetersaures Cinchonin verhält sich ganz so wie das Chininsalz; läfst man die abgeschiedenen ölartigen Tropfen unter Wasser anschiefsen, so bilden sie rectanguläre, auf die Basis schief aufgesetzte Prismen, woran zwei entsprechende Flächen perlmutterglänzend sind. Es hat Durchgänge, nach denen es sich leicht parallel mit diesen Flächen spalten läfst. Phosphorsaures Cinchonin verhält sich ähnlich dem salpetersauren. In Wasser ist es sehr leicht auflöslich. Arseniksaures Cinchonin ist in Wasser leicht auflöslich und schwer krystallisirt zu bekommen. Kohlensaures Cinchonin wird durch kohlensaures Alkali niedergeschlagen; reines Cinchonin zieht aus der Luft Kohlensäure an. Oxalsaures Cinchonin fällt als ein weifses Pulver nieder. Von kochendem Wasser, von kochendem Alkohol und von überschüssiger Oxalsäure wird es aufgelöst. Weinsaures Cinchonin ist dem vorhergehenden ähnlich, ist aber etwas leichter auflöslich. Essigsaures Cinchonin bildet, wenn Essig mit der Base gesättigt wird, eine saure Flüssigkeit, aus welcher beim Abdampfen ein körniges neutrales Salz anschiefst. Beim freiwilligen Verdampfen erhält man eine gummiähnliche Masse, welche das saure Salz ist. Galläpfelsaures Cinchonin wird aus der Auflösung niedergeschlagen. Von kochendheifsem Wasser wird es aufgelöst, welches beim Erkalten opalisirt, und dann körnige, durchscheinende Krystalle absetzt.

Sowohl das Cinchonin, als vorzüglich das Chinin haben in der letzteren Zeit eine grofse Berühmtheit wegen ihrer Anwendung in der Medicin erlangt. Die Erfahrung scheint es entschieden zu haben, dafs die Chinarinde diesen Salzbasen ihre Wirksamkeit zu verdanken hat, in-

Digitized by Google

dem man mit einigen wenigen Granen von den Salzen dieser Basen dasselbe ausrichtet, wie mit mehreren Drachmen der widerlichen Rinde. Man glaubt gefunden zu haben, dafs das Chinin das Cinchonin an Wirksamkeit übertreffe, und im Allgemeinen wendet man vorzugsweise zweifach schwefelsaures Chinin in verwittertem Zustande an. Als eine grofse Sonderbarkeit mufs ich noch die Angabe erwähnen, dafs man aus der sogenannten China de Carthagena, welche gegen Wechselfieber unwirksam ist, ein Chinin auszieht, welches hinsichtlich der Krystallform und der übrigen Verhältnisse seiner Salze nicht von dem aus gewöhnlicher Chinarinde abweicht, welches aber, so wie jene Rinde, unwirksam sein soll. — Man giebt an, dafs der in einem Aufgufs von Chinarinde durch Galläpfelinfusion bewirkte Niederschlag galläpfelsaures Cinchonin und Chinin sei, und dafs diese Eigenschaft, von Galläpfelinfusion gefällt zu werden, folglich eine wirksame Chinasorte anzeigen würde; aber diefs verhält sich nicht so. Wenn die Chinarinde nicht zugleich von Leim-Auflösung und von weinsaurem Antimonoxyd-Kali gefällt wird, so ist sie kein wirksames Mittel gegen Wechselfieber. Aber die Salze dieser Basen wirken nicht auf die letztgenannten Reagentien; es sieht demnach aus, als enthielte die Chinarinde noch etwas anderes Wirksames, als diese Basen, welche vielleicht, wenigstens einem Theile nach, mit den Stoffen vereinigt sind, die von der Leimsolution und dem Antimonoxydsalz gefällt werden. Eine vollständige Ausmittelung dieses Punktes wäre gewifs für die Heilkunde von grofser Wichtigkeit.

Veratrin.

Diese Salzbasis wurde von Pelletier und Dumas, und zu gleicher Zeit von Meifsner entdeckt. Sie findet sich im Saamen von *Veratrum Sabadilla* (Sabadillsaamen), in der Wurzel von *Veratrum album* (weifse Nieswurzel) und in der Wurzel von *Colchicum autumnale* (Herbstzeitlose). Sie ist meistens verbunden mit Galläpfelsäure.

Digitized by Google

Man zieht das Veratrin am gewöhnlichsten aus dem Sabadillsaamen, der am leichtesten zu haben ist. Der Saamen wird zerkleinert und durch Kochen mit Wasser ausgezogen. Die abgeseihte Abkochung wird mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt, welches eine Menge vegetabilischer Stoffe ausfällt; die Flüssigkeit wird filtrirt, das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt, die Flüssigkeit zur Verjagung des Schwefelwasserstoffgases digerirt, filtrirt, und dann mit Talkerde gekocht, welche das Veratrin ausfällt. Man löst dasselbe in kochendem Alkohol auf, woraus man es dann durch Abdampfen oder durch Fällung mit Wasser erhält. Der Niederschlag ist gewöhnlich gelblich, und mufs, um völlig rein zu werden, noch einmal aufgelöst und niedergeschlagen, oder als Salz mit Blutlaugenkohle behandelt werden.

Das Veratrin hat nicht krystallisirt erhalten werden können, sondern es bildet ein weifses Pulver. Es hat einen scharfen und brennenden, aber nicht bitteren Geschmack; es ist ohne Geruch, erregt aber, wenn es in die Nase kommt, heftiges und gefährliches Niesen. Es schmilzt leicht, schon bei $+50°$, und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen, gelblichen Masse. Beim Schmelzen im luftleeren Raum bläht es sich stark auf, scheint Wasser zu verlieren, und gestehet dann in Gestalt eines Schaumes, welcher nicht mehr ohne Zersetzung schmilzt. Es stellt die blaue Farbe auf geröthetem Lackmuspapier wieder her. In kaltem Wasser ist es fast unauflöslich; kochendes Wasser nimmt davon $\frac{1}{1000}$ auf, und bekommt davon einen scharfen Geschmack. In Alkohol ist es sehr leicht auflöslich, in Aether schwer auflöslich, und fast unauflöslich, wenn er frei von Alkohol ist. Mit Hülfe von Wärme löst es sich in Terpenthinöl auf.

Die Zusammensetzung des Veratrins ist von Pelletier und Dumas ausgemittelt. Sie fanden es zusammengesetzt aus: Kohlenstoff 66,75, Wasserstoff 8,54, Stickstoff 5,04 und Sauerstoff 19,60, was, zu einer solchen Anzahl von ganzen Atomen reducirt, die seiner geringen

Digitized by Google

Sättigungscapacität entspricht, ausmacht: Kohlenstoff 44, Wasserstoff 70, Stickstoff 3 und Sauerstoff 10. Ein Atom wiegt dann 5054,7, und das Gewicht von einem Atom Schwefelsäure erfordert zur Sättigung das Gewicht von $1\frac{1}{2}$ Atom Veratrin, wobei der Sauerstoff der Base 5 Mal der der Säure wird.

Die Veratrinsalze haben einen scharfen und brennenden Geschmack. In concentrirten Auflösungen können sie so neutral erhalten werden, dafs sie das Lackmuspapier nicht röthen; aber durch Verdünnung verlieren sie diese vollständige Neutralität. Diese Salze können nicht krystallisiren, sie trocknen zu gummiähnlichen Massen ein; man hat bis jetzt nur bei einem einzigen, nämlich dem sauren schwefelsauren Veratrin, Spuren von Krystallisation bemerkt. Deshalb sind auch diese Salze nicht mit gleicher Ausführlichkeit, wie die vorhergehenden, untersucht. Die neutralen Veratrinsalze bestehen aus 3 Atomen Basis auf 2 Atome Säure; seine Sättigungscapacität ist 1,32.

Das Veratrin ist in seinen Wirkungen dem Strychnin und Brucin darin ähnlich, dafs es in grofsen Gaben Tetanus erzeugt und tödtet. In geringerer Menge bewirkt es verschiedene, eigenthümliche Symptome; so bringt es, in die Nase als Pulver eingeathmet oder als aufgelöstes Salz eingesprützt, das heftigste Niesen hervor; im Munde erregt es einen häufigen Speichelflufs, und in den Magen und die Gedärme gebracht, bewirkt es zugleich Erbrechen und Durchfall. Die Heilkunde möchte gleichwohl in Zukunft aus diesen Wirkungen Vortheil ziehen können.

Emetin.

Diese Salzbasis wurde von Pelletier in der Ipecacuanha-Wurzel entdeckt, nachdem er indessen, vor Entdeckung der vegetabilischen Salzbasen, in Gesellschaft mit Magendie, aus dieser Wurzel eine emetinhaltige Substanz abgeschieden hatte, welcher sie anfangs diesen Namen gaben. Das Emetin findet sich in den verschiedenen

Digitized by Google

Arten von Wurzeln, die im Drogueriehandel unter dem Namen Ipecacuanha vorkommen, und die von *Cephaëlis emetica*, *callicocca*, *ipecacuanha* und *Viola emetica* abstammen.

Das Emetin wird, nach Pelletier's Vorschrift, auf folgende Art ausgezogen: Die Wurzel wird gepulvert, zuerst mit Aether extrahirt, welcher ein riechendes Fett aufnimmt, und hierauf mit kochendem Alkohol. Die letztere Auflösung wird abfiltrirt, mit etwas Wasser vermischt und der Alkohol abdestillirt, worauf der mit etwas mehr Wasser vermischte Rückstand von einem abgesetzten fetten Stoff abfiltrirt, und dann mit gebrannter Magnesia gekocht wird, welche das Emetin ausfällt; nach dem Auswaschen mit etwas abgekühltem Wasser wird aus dem getrockneten Niederschlag das Emetin mit Alkohol ausgezogen, welcher nach dem Verdampfen dasselbe noch etwas gefärbt zurückläßt. Es wird in einer Säure aufgelöst, mit Blutlaugenkohle behandelt, filtrirt und niedergeschlagen, wodurch man es rein erhält. Es verdient hierbei erwähnt zu werden, daß, bei Bereitung des Emetins im Großen zu pharmaceutischem Behuf, die Waschwasser aufbewahrt und abgedampft werden müssen, weil sie noch eine Portion Emetin enthalten.

Bei dieser Bereitungsart bleibt noch die Verbesserung zu machen übrig, den Aether und Alkohol zur Ausziehung der Wurzel zu entbehren, und dieselbe, wie bei den vorhergehenden Substanzen, mit saurem Wasser zu behandeln, was, so viel ich weiß, noch nicht versucht worden ist.

Das Emetin erhält man selten vollkommen weiß; es zieht etwas in's Gelbe, und färbt sich noch mehr in Berührung mit der Luft. Es stellt die blaue Farbe auf geröthetem Lackmuspapier wieder her. Es hat einen sehr schwachen bitteren Geschmack und keinen Geruch. In kaltem Wasser ist es schwer auflöslich, auflöslicher in warmen. Es ist ausgezeichnet leicht schmelzbar, und wird schon bei einer noch nicht ganz bis + 50° gehenden Temperatur flüssig. In Alkohol ist es sehr leicht auflöslich,

Digitized by Google

in Aether und in Oelen aber fast ganz unauflöslich. Es sättigt die Säuren, wiewohl seine Salze noch schwach sauer reagiren. Keines seiner Salze wird krystallisirt erhalten, sondern geben beim Abdampfen gummiähnliche Massen, in welchen man bisweilen nur Spuren von Krystallisation bemerkt. Von concentrirter Salpetersäure wird es zuerst in einen gelben, harzartigen, bitteren Stoff, und hierauf in Oxalsäure zersetzt; aber mit verdünnter Säure giebt es Salz. Mit Oxalsäure und Weinsäure bildet es auflösliche Salze, aber Galläpfelsäure und Galläpfelinfusion fällen dasselbe mit weifser Farbe. Seine auflöslichen Salze werden nicht durch basisch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen, zum Beweis, dafs das Emetin nicht von dem im Bleiessig überschüssigen Bleioxyd ausgefällt werden kann.

Die Zusammensetzung des Emetins ist von Pelletier und Dumas bestimmt worden; der Versuch wurde mit Emetin aus der Wurzel von *Cephaëlis emetica* angestellt. Es besteht aus: Kohlenstoff 64,57, Wasserstoff 7,77, Stickstoff 4,30 und Sauerstoff 22,95; was, zur nächsten Anzahl ganzer Atome reducirt, beträgt: Kohlenstoff 37, Wasserstoff 54, Stickstoff 2 und Sauerstoff 10. Das Atom wiegt dann 4342,13. Dieſs hat nicht controllirt werden können, da bis jetzt die Sättigungscapacität des Emetins nicht untersucht werden konnte.

Das Emetin hat seinen Namen vom griechischen ἐμέω, ich erbreche, weil es in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzt, innerlich genommen, Erbrechen zu erregen, wozu bisweilen $\frac{1}{16}$ Gran schon hinreichend ist. Die brechenerregende Kraft der Ipecacuanha beruht also gänzlich auf dieser Salzbasis. Wahrscheinlich wird das Emetin künftig als Salz statt der Wurzel allgemein angewendet, da die Emetinsalze viel leichter zu nehmen sind, und man damit den Grad von Wirkung, welchen man erhalten will, viel mehr in der Gewalt hat. In Frankreich hat man schon damit angefangen, wo im Codex medicamentarius, unter dem Namen Emetina, eine zerfliefsliche Substanz aufgenommen ist, welche dadurch

Digitized by Google

gewonnen wird, dafs das zuvor erwähnte Alkohol-Extract der Brechwurzel mit Wasser ausgezogen, und, nach Sättigung der freien Säure mit etwas kohlensaurer Talkerde *(Magnesia alba)*, filtrirt und zur Trockne abgedampft wird. Die Franzosen nennen dieses emetinhaltige Extract gefärbtes Emetin *(Emétine colorée)*.

Nachdem ich nun diejenigen vegetabilischen Salzbasen beschrieben habe, deren Zusammensetzung näher untersucht ist, glaube ich, dafs eine tabellarische Zusammenstellung der Zahlen-Resultate für den Leser von einigem Nutzen sein werde, da sie die Vergleichung zwischen diesen Körpern erleichtert.

Folgende Tabelle ist so eingerichtet, dafs alle zu einer und derselben Base gehörenden Angaben unter einander stehen, während dagegen die bei den verschiedenen Basen sich einander entsprechenden Quantitäten in derselben Reihe stehen.

Digitized by Google

Namen der Basen.		Morphin.	Narcotin.	Strychnin.	Brucin.	Chinin.	Cinchonin.	Veratrin.	Emetin.
Resultat vom directen Versuch	Kohlenstoff	72,02	68,88	78,22	75,04	75,02	76,97	66,75	64,57
	Wasserstoff	7,61	5,91	6,54	6,52	6,66	6,22	8,54	7,77
	Stickstoff	5,53	7,21	8,92	7,22	8,45	9,02	5,04	4,30
	Sauerstoff	14,84	18,00	6,38	11,21	10,40	7,79	19,60	22,95
Giebt folgende Atomen-Anzahl auf ein Atom Basis	Kohlenstoff	38	20	32	35	30	39	44	37
	Wasserstoff	49	21	33	37	32	39	70	54
	Stickstoff	2	2	3	3	3	4	3	2
	Sauerstoff	6	4	2	4	3	3	10	10
Das Resultat der Berechnung von der Anzahl der einfachen Atome	Kohlenstoff	72,84	68,34	78,46	74,89	74,98	76,86	66,39	65,13
	Wasserstoff	7,67	5,86	6,61	6,47	6,53	6,28	8,63	7,76
	Stickstoff	4,44	7,92	8,52	7,44	8,68	9,13	5,24	4,08
	Sauerstoff	15,05	17,88	6,41	11,20	9,81	7,73	19,74	23,03
Das Atom wiegt		3987,56	2236,88	3117,56	3571,84	3058,44	3878,59	5065,82	4342,34
Ein Atom Säure sättigt		3987,56	—	4676,34	5357,76	4587,66	3878,59	7598,73	—
Das Salz besteht aus Atomen	Basis	1	—	3	3	3	1	3	—
	Säure	1	—	2	2	2	1	2	—
Der Sauerstoff der Base zu dem der Säure		2 : 1	—	1 : 1	2 : 1	3 : 2	1 : 1	5 : 1	—
100 Th. werden gesättigt von Schwefelsäure		12,57	—	10,71	9,36	10,93	12,915	6,595	—
— — — Chlorwasserstoffsäure		11,31	—	9,73	8,50	9,92	11,73	5,99	—
Sättigungscapacität		2,508	—	2,137	1,867	2,18	2,577	1,316	—

Digitized by Google

Ich bemerke noch, dafs man mit Hülfe dieser Tabelle die Zusammensetzung aller Salze berechnet, welche diese Basen mit denjenigen Säuren bilden, deren Atomgewichte bekannt sind.

Delphinin.

Dasselbe wurde zu gleicher Zeit von Lassaigne und Feneulle in Frankreich und von Brandes in Deutschland entdeckt. Es findet sich als äpfelsaures Salz in dem Saamen von *Delphinium Staphisagria* (Stephanskörner).

Das Delphinin erhält man ganz leicht aus diesen Saamen, indem man sie mit Wasser digerirt, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, die saure Flüssigkeit darauf mit Alkali oder Magnesia fällt, und den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Alkohol kocht, welcher das Delphinin auszieht. Es kann vollkommen von fremden färbenden Stoffen befreit werden, wenn es als Salz mit Blutlaugenkohle gekocht, und dann mit kaustischem Ammoniak ausgefällt wird, wobei es, ähnlich der frisch gefällten Thonerde, gelatinös niederfällt. Durch Abdampfen aus seiner Auflösung in Alkohol erhalten, hat es das Ansehen eines krystallinischen Pulvers, welches beim Trocknen undurchsichtig wird. Nach dem Trocknen des gelatinösen Niederschlags bildet es ein weifses Pulver, von unangenehmem, bitterem Geschmack, reagirt auf geröthetes Lackmuspapier schwach alkalisch, schmilzt ganz leicht wie Wachs, und bildet nach dem Erstarren eine harzähnliche Masse. Mit Wasser soll es in geringem Grade verflüchtigt werden können, denn Brandes fand es in dem über Stephanskörnern destillirten Wasser. Es ist in Wasser fast unauflöslich, welches jedoch den Geschmack davon annimmt; aber in Alkohol und in Aether löst es sich sehr leicht auf. Aus diesen kochendheifs gesättigten Auflösungen schlägt es sich beim Erkalten in Flocken nieder. Es wird sowohl von fetten als flüchtigen Oelen aufgelöst.

Seine Zusammensetzung ist nicht untersucht. Mit den

Digitized by Google

Säuren bildet es neutrale Salze, die indessen selten zum Krystallisiren zu bringen sind. Ihr Geschmack ist bitter und scharf. Sie sind nicht so untersucht, dafs sich darüber im Einzelnen etwas sagen liefse. Feneulle giebt an, dafs das Delphinin sowohl saure, als neutrale und selbst auch basische Salze bilde. So fand er mit Schwefelsäure ein neutrales Salz, worin 100 Th. Delphinin von 3,116 Th. Schwefelsäure gesättigt werden, und ein anderes basisches, worin es nur halb so viel aufnahm. In diesem Falle wäre die Sättigungscapacität des Delphinins nur 0,623. — Schwefelsaures und essigsaures Delphinin bilden nach dem Abdampfen ein hartes, durchscheinendes Gummi. Salpetersaures Delphinin wird beim Abdampfen gelb und giebt eine zerfliefsliche Salzmasse. Chlorwasserstoffsaures Delphinin ist ebenfalls deliquescent. Oxalsaures Delphinin bildet weifse Blättchen.

Solanin.

Das Solanin wurde von Desfosses in den Beeren vom schwarzen Nachtschatten (*Solanum nigrum*) entdeckt. Man hat es nachher auch in den Beeren von *Solanum verbascifolium*, in den Stengeln, Blättern und Beeren von *Solanum dulcamara*, und selbst auch von *tuberosum* (Kartoffeln) gefunden. Man erhält es, wenn der ausgepreſste Saft der reifen Beeren filtrirt und mit kaustischem Ammoniak gefällt wird. Aus unreifen Beeren erhält man es wohl auch, es ist aber dann durch den schwer abscheidbaren, grünen Farbstoff verunreinigt. Der Niederschlag, welcher graulich ist, wird wohl gewaschen und getrocknet, und darauf in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus sich das Solanin beim langsamen Abdampfen als ein weifses Pulver absetzt, das etwas perlmutterartiges in seinem Ansehen hat. Es hat einen schwach bitteren und ekelhaften Geschmack. Bei etwas über $+100°$ schmilzt es, und bildet, nach dem Erkalten und Erstarren, eine citrongelbe Masse. Auf geröthetes Lackmuspa-

Digitized by Google

pier reagirt es alkalisch, nicht aber auf die Farbe von Curcuma. In kaltem Wasser ist es unauflöslich, und von kochendem bedarf es 8000 Th. In Alkohol löst es sich leicht auf; nur wenig in Aether. In Oelen ist es unauflöslich. Mit den Säuren giebt es völlig neutrale, bitter schmeckende Salze. Schwefelsaures, Salpetersaures, essigsaures und chlorwasserstoffsaures Solanin trocknen alle zu gummiähnlichen Massen ein, die sich leicht pulvern lassen. Desfosses fand, dafs 100 Th. Solanin 10,981 Th. Schwefelsäure neutralisiren, in Folge dessen seine Sättigungscapacität 2,19 wäre. — Seine Zusammensetzung ist übrigens unbekannt.

Solanin soll, aus Versuchen an einer Katze zu schliefsen, zugleich emetisch in hohem Grade und hierauf schlafmachend wirken. Bei Hunden hat man seine emetische Wirkung bestätigt gefunden, nicht aber seine schlafmachende. In gröfserer Dosis scheint es giftig zu sein. Wahrscheinlich hat es Theil an der Wirksamkeit der Dulcamara, so wie an den der Gesundheit nachtheiligen Wirkungen, welche man bisweilen schon nach dem Genusse zu frühzeitiger Kartoffeln bemerkt hat.

Vegetabilische Salzbasen, welche noch zu wenig untersucht sind, als dafs sie mit Sicherheit als solche angenommen werden könnten.

Picrotoxin.

Dieser Stoff wurde von Boullay bei einer Analyse der Beeren von *Menispermum cocculus* (Kockelskörner) entdeckt, indem dabei die Eigenschaft desselben, zu krystallisiren, seine Aufmerksamkeit auf sich zog. Nach Entdekkung der vegetabilischen Salzbasen, suchte er darzuthun, dafs dieser Stoff zu den schwächsten vegetabilischen Salzbasen gehöre und Salze gebe, die jedoch nicht vollkommen neutral werden. Casaseca hat hierauf zu zeigen gesucht, dafs es keine Salzbasis sei; indessen sind seine Beweise noch

Digitized by Google

noch nicht entscheidend. — Bei der Frage, ob ein vegetabilischer Körper Salzbasis sei oder nicht, darf man sich nicht ausschliefsend bei dem Umstande halten, dafs die Säuren davon vollständig neutralisirt werden, denn einem grofsen Theile unorganischer Salzbasen fehlt diese Eigenschaft, sondern man mufs zusehen, ob er mit den Säuren Verbindungen eingeht, von welchen die flüchtigen Säuren nicht abdampfen, oder aus welchen die Base nicht in isolirter Form, wie aus einem neutralen Auflösungsmittel, anschiefst, welche Umstände aber für das Picrotoxin nicht erwiesen sind.

Das Picrotoxin erhält man, nach Boullay's Vorschrift, auf folgende Weise: Die Kockelskörner werden von der Schaale befreit, zerstofsen und mit Wasser ausgekocht, so lange dasselbe noch etwas auflöst, worauf das Decoct zum Extract abgedampft wird. Dieses wird mit Alkohol von 0,827 ausgezogen. Diese Auflösung wird filtrirt und einige Tage lang an einem kühlen Ort gelassen, während dessen sich auf den Seiten des Gefäfses Tropfen von einem eigenen festen und krystallinischen Fett absetzen. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen und der Alkohol abdestillirt. Der extractartige Rückstand wird mit etwas Wasser angerührt, und mit $\frac{1}{6}$ seines Gewichts gebrannter Talkerde gut vermischt, worauf man die Masse eintrocknet. Das Extract enthält viel freie Säure und noch mehr von dem erwähnten Fett, welche sich nun mit der Talkerde verbinden und unauflöslich werden. Die Masse wird hierauf mit Weingeist von 0,87 so lange gekocht, als dieser noch etwas auflöst. Die Flüssigkeit wird abgegossen und mit Blutlaugenkohle vermischt, wodurch sie ihre Farbe gröfstentheils verliert. Sie wird hierauf filtrirt und abgedampft, wobei das Picrotoxin verworren anschiefst. Von Neuem in Weingeist aufgelöst und dem freiwilligen Abdampfen überlassen, schiefst es in Gruppen aus kleinen, glänzenden, farblosen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen an *).

*) Wittstock erhielt aus 96 Unzen Kockelskörnern beim Entschälen 31 Unzen inneren Kern; dieser gab beim Auspressen

Das Picrotoxin hat einen unerträglich bitteren Geschmack. Es reagirt nicht alkalisch. Kaltes Wasser löst davon $\frac{1}{75}$, kochendes $\frac{1}{25}$ auf; von Wasser, welches freies Alkali enthält, wird es in noch gröſserer Menge aufgelöst. Kochender Alkohol von 0,8 löst $\frac{1}{4}$ seines Gewichts davon auf; Aether von 0,716 spec. Gew. löst $\frac{4}{150}$ auf; von fetten und flüchtigen Oelen wird es nicht aufgenommen. Seine Zusammensetzung ist nicht untersucht. Es wird von Säuren aufgelöst, die gesättigten Auflösungen reagiren aber sauer. Mehrere dieser Salze sollen krystallisiren; sie schmecken sehr bitter und sind schwer auflöslich. Die Sättigungscapacität des Picrotoxins ist, nach Boullay's Analyse vom schwefelsauren Salz, 2,22, oder 100 Th. Picrotoxin sättigen 11,10 Th. Schwefelsäure.

Schwefelsaures Picrotoxin schieſst in seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln an; ist in 120 Th. kochenden Wassers auflöslich. Salpetersaures Picrotoxin bildet eine saure und zugleich bittere, klebrige Masse, welche sich beim Eintrocknen wie Alaun aufbläht. Die überschüssige Säure kann davon abgedampft werden. Nach einer späteren Angabe von Boullay erhält man das salpetersaure Salz in schönen Krystallen angeschossen. Phosphorsaures Picrotoxin schieſst aus der Auflösung der Base in verdünnter, kochendheiſser Phosphorsäure beim Erkalten in feinen Nadeln an, welche auch nach gutem Auswaschen das Lackmuspapier röthen. Es bedarf 50 Th. kochenden Wassers zur Auflösung. Oxalsaures Picrotoxin schieſst in dreiseitigen Tafeln an, und ist in 6 Th. kochenden Wassers auflöslich. Weinsaures Picrotoxin verhält sich ähnlich, bedarf aber 20 Th. kochenden Wassers zur Auflösung.

10¾ Unzen fettes Oel und 18½ Unze ausgepreſste Masse. Diese zieht er einige Mal mit Alkohol aus, destillirt diesen dann ab, kocht den erstarrten Rückstand mit Wasser, wobei sich Oel abscheidet, das man abschöpft, und läſst dann das Picrotoxin an einem warmen Orte anschieſsen. Durch Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem Wasser wird es weiſs erhalten. Aus 16 Unzen Kokkelskörnern erhielt er so 2 Drachmen oder $\frac{1}{64}$ Picrotoxin. *W.*

Digitized by Google

Essigsaures Picrotoxin schiefst in gröfseren, weifsen Nadeln an, die nach dem Abwaschen nicht mehr sauer reagiren. Schwefelsäure entwickelt daraus nicht die Essigsäure, wird es aber zuvor mit etwas zweifach kohlensaurem Kali zusammengerieben, und dann mit Schwefelsäure versetzt, so entwickelt sich Essigsäure. Salpetersäure dagegen macht die Essigsäure daraus frei. Die Ursache des Nichteinwirkens der Schwefelsäure scheint in der Schwerlöslichkeit des neugebildeten schwefelsauren Salzes in der Säure zu liegen. Chlorwasserstoffsaures Picrotoxin löst sich bei überschüssiger Säure in Wasser auf, hinterläfst aber beim Abdampfen derselben eine krystallinische Salzmasse, die 400 Th. kochenden Wassers zur Auflösung braucht, und woraus sich das Salz beim Erkalten gröfstentheils wieder abscheidet. Von Chlor wird das Picrotoxin nicht zersetzt.

Das Picrotoxin ist sehr giftig, bewirkt Hitze, Schwindel, Convulsionen und den Tod. 10 Gran tödteten einen Hund innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde. Seine Salze scheinen weniger giftig zu sein. Die Anwendung der Kockelskörner zur Betäubung der Fische ist bekannt. Der Name Picrotoxin kommt vom griechischen πικρὸς, bitter, und dem lateinischen *Toxicum*, Gift *).

Daphnin. Vauquelin hat gezeigt, dafs, wenn man den mit kochendheifsem Wasser infundirten, zerschnittenen Seidelbast (von *Daphne mezereum*) einige Stunden lang in einem verschlossenen Gefäfs maceriren läfst, die Flüssigkeit dann abseiht, sie mit Magnesia vermischt und aus einer Retorte destillirt, so weit, als es ohne Anbrennen geschehen kann, man ein Destillat von scharfem, reizendem Geruch und Geschmack bekommt, welches deutlich alkalisch reagirt, von Säuren gesättigt wird, und dann concentrirt und zu einem krystallisirten Salze gebracht werden kann. Wird dieses nun in sehr wenigem Wasser aufgelöst und mit Magnesia umdestillirt,

*) Dieſs wird jedoch vom griechischen Worte τοξικὸς, *Sagittarius*, hergeleitet, weil man die Pfeile vergiftete.

Digitized by Google

so erhält man den basischen Stoff concentrirt. Ist er eine eigenthümliche Salzbasis, so kann sie Daphnin genannt werden; aber Vauquelin läfst es dahin gestellt sein, ob er nicht eine Verbindung von Ammoniak mit einem flüchtigen Pflanzenstoff sei.

Digitalin. Le Royer giebt an, dafs wenn die trocknen Blätter von *Digitalis purpurea* in einem verschlossenen Gefäfse mit Aether digerirt werden, und die Auflösung in einem Destillationsgefäfse zum Extract abgedampft werde, Wasser dann daraus ein saures Salz mit einer eigenen Salzbasis ausziehe und einen grünen Satz zurücklasse. Diese saure Auflösung wird mit Bleioxyd gesättigt, zur Trockne abgedampft und wieder mit Aether behandelt, welcher das Bleisalz unaufgelöst läfst und die Salzbase aufnimmt, die nach Verdampfung des Aethers als eine braune, schmierige Masse zurückbleibt, einen scharfen Geschmack hat und auf geröthetes Lackmuspapier schwach alkalisch reagirt. In Alkohol aufgelöst und in der Wärme auf einer Glasscheibe eingetrocknet, gab es microscopische Krystalle, die an der Luft schnell feucht wurden. Das Digitalin wäre dann eine in Wasser leicht auflösliche Salzbasis, was gewifs von den vorhergehenden sehr verschieden sein würde. Le Royer giebt an, dafs die Auflösung dieser Materie dieselben medicinischen Wirkungen wie die Digitalis hervorbringe.

Jalappin. Hume giebt seine Darstellung auf folgende Weise an: Gröblich zerstofsene Jalappenwurzel wird einige Wochen lang in verdünnter Essigsäure macerirt. Es entsteht eine dunkel gefärbte Auflösung, die man abseiht, mit kaustischem Ammoniak vermischt und darauf sehr stark umschüttelt. Hierdurch entsteht ein sandiger Niederschlag von einer körnig krystallisirten Substanz, welche man mit Wasser auswäscht. Nach wiederholter Auflösung in Essigsäure und Fällung mit Ammoniak erhält man sie in kleinen Nadeln. Sie ist ohne Geschmack und Geruch. Sie ist in kaltem Wasser unauflöslich und nur wenig löslich in kochendem. In Alkohol löst sie sich leicht auf, nicht aber in Aether. Sie ist leicht ganz schneeweifs zu bekommen. Eine Unze Wurzel giebt ungefähr 5 Gran.

Digitized by Google

Pariljin und Smilacin. Pallotta giebt an, dafs wenn man die Infusion von Sassaparillwurzel mit etwas Kalkhydrat digerirt, dasselbe eine Salzbasis ausscheide, welche, nach dem Auswaschen und Trocknen, sich aus der kochendheifs gesättigten Auflösung in Alkohol beim Erkalten als ein weifses Pulver, von unangenehmem, bitterem Geschmack, absetze; sie färbt die Curcumatinctur braun, wird leicht von Säuren aufgelöst und bildet damit Salze, welche, eingenommen, Ekel erregen und zugleich die Schnelligkeit des Pulses vermindern. Er nennt dieselbe Pariljin. Folchi giebt an, dafs wenn das innere Mark der Sassaparillwurzel mit Wasser macerirt, und dieses, nach Behandlung mit Blutlaugenkohle, dem freiwilligen Abdampfen überlassen werde, daraus eine Substanz in kleinen, hellgelben Krystallen anschiefse, die in Alkohol wenig auflöslich sind, wenig Geschmack haben, im Schlunde aber einen Reiz zurücklassen, und den Veilchensyrup grün färben. Er nennt dieselbe Smilacin.

Rhabarberin soll, nach Carpenter, eine Salzbasis in der Rhabarberwurzel sein, welche den eigentlich wirksamen Bestandtheil darin ausmacht *). Carpenter schreibt vor, die grob zerstofsene Wurzel mehrere Male mit Wasser auszukochen, das mit 1 Proc. Schwefelsäure versetzt ist, so lange als noch etwas aufgelöst wird. Das Decoct wird abgeseiht und mit Kalkhydrat vermischt, womit man es wohl umrührt, und wenn so viel Kalkhydrat zugesetzt ist, dafs die Flüssigkeit freie Kalkerde aufgelöst enthält, wird sie durch Leinen abgeseiht, auf dem eine flockige, rothe Masse zurückbleibt, welche Rhabarberin, Gyps und Kalkhydrat enthält. Sie wird ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol behandelt. Nach mehrstündiger Digestion mit demselben, wird die Flüssigkeit abgegossen und $\frac{3}{4}$ vom Alkohol abdestillirt. Die übrigbleibende basische Lösung wird genau mit Schwefelsäure gesättigt, und bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft.

*) Wir kommen noch einmal auf die Rhabarberwurzel und ein anderes Rhabarberin bei den einzelnen Analysen der merkwürdigsten Wurzeln zurück.

Digitized by Google

Die Masse ist nun rothbraun, in Wasser leicht auflöslich, hat einen zusammenziehenden Geschmack, und enthält schwefelsaures Rhabarberin.

Atropin aus *Atropa Belladonna*, Violin aus *Viola odorata*, und Salicin aus der Rinde mehrerer Weidenarten, sind noch zu problematisch, als dafs sie hier aufgenommen werden könnten.

3. Klasse. Indifferente Pflanzenstoffe.

Unter indifferenten Pflanzenstoffen werden solche verstanden, welche nicht bestimmt Säuren oder Basen sind. Eine vollkommene chemische Indifferenz bei einem Stoffe ist an sich unmöglich, denn sie würde voraussetzen, dafs diesem Stoff alle Fähigkeit, sich mit anderen zu verbinden, mangele. Wir werden aber finden, dafs die unter dieser Abtheilung begriffenen Stoffe sich bald mit Säuren, bald mit Salzbasen, und bald unter einander vereinigen können, aber in Folge von Verwandtschaften, welche nicht so bestimmt sind, wie die, welche zwischen Säuren und Basen bestehen.

Diese Substanzen können unter zwei Abtheilungen gebracht werden, nämlich 1) solche, welche in einer grofsen Anzahl Pflanzen von verschiedener Art vorkommen, und die als die allgemeinen näheren Bestandtheile des Pflanzenreichs betrachtet werden können, wie z. B. Stärke, Zucker, Oele, Harze u. s. w,; und 2) solche, welche entweder einer besonderen Species, oder einigen Species von einem gewissen Genus, oder höchstens einigen wenigen Geschlechtern eigenthümlich und gemeinschaftlich sind, wie z. B. Caffein, Gentianin, Piperin u. a.

Bei der ersteren dieser Abtheilungen ist es der Fall, dafs die unter einer gemeinschaftlichen Benennung begriffenen Stoffe nicht durchaus identisch, sondern in gewissen Verhältnissen von einander unterschieden sind, wenn sie auch in den meisten übereinstimmen; so z. B. haben wir eine grofse Anzahl von einander bestimmt unterschie-

Digitized by Google

dener, fetter und flüchtiger Oele, mehrere verschiedene Arten von Zucker, von Gummi u. s. w., wodurch wir z. B. mit dem Namen fettes Oel das Genus bezeichnen können, das mehrere Species, wie Leinöl, Baumöl, Mandelöl u. s. w., enthält. Die Erfahrung hat uns hinlänglich gelehrt, dafs die generische Aehnlichkeit nicht darauf beruht, dafs ein gewisser Stoff, z. B. ein für alle fette Oele gemeinschaftliches fettes Oel, in diesen enthalten sei, und dafs die speciellen Verschiedenheiten folglich nicht aus ungleichen, mit diesem Oele vereinigten Stoffen entspringen; es wird dadurch zu einem wichtigen Gegenstand der Untersuchung, die Ursache dieser generischen Aehnlichkeit zwischen specifisch unterschiedenen Körpern aufzufinden. Dafs sie in der Zusammensetzung liegt, ist offenbar, was aber das generisch Aehnliche in der Zusammensetzung ausmacht, ist nicht so leicht zu entdecken. Man fällt dabei zuerst auf die Vermuthung, dafs die zu demselben Genus gehörenden Körper eine einigermafsen gleiche procentische Zusammensetzung haben, dafs sie aus einer gröfseren Anzahl einfacher Atome bestehen, und in einem oder dem anderen Atom desselben Elementes variiren, wodurch kleine Veränderungen in der Zusammensetzung kleine Abänderungen in den Eigenschaften bewirken, und wobei specifische Unterschiede unter Beibehaltung der generischen Aehnlichkeit entstehen. Aber diese so wahrscheinliche Vermuthung wird gleichwohl nicht durch die analytischen Untersuchungen bekräftigt; denn Gummi, Stärke und Zucker haben eine fast so gleiche procentische Zusammensetzung, dafs die Ungleichheiten in den Resultaten ihrer Analysen kaum die Gröfse von Beobachtungsfehlern mittelmäfsig gut angestellter Analysen übersteigen, und gleichwohl besitzen diese Körper bestimmte generische Ungleichheiten, während dagegen zwischen dem Rohrzucker und dem Traubenzucker, welche einander so ähnlich sind, eine sehr bedeutende Ungleichheit in der procentischen Zusammensetzung statt findet. Die procentische Zusammensetzung des flüchtigen Lavendelöls kommt der des trocknenden fetten Leinöls sehr nahe, dessen letz-

Digitized by Google

teren Zusammensetzung dagegen weit mehr von der des ebenfalls fetten und trocknenden Wallnufsöls abweicht. Es geht hieraus hervor, dafs diese generischen Aehnlichkeiten nicht hauptsächlich auf einer Aehnlichkeit der relativen Proportionen ihrer Bestandtheile beruhen; aber in diesem Fall bleibt nur übrig, eine Aehnlichkeit in der Art zu vermuthen, nach welcher die Atome der einfachen Körper, indem sie das zusammengesetzte Atom der ersten Ordnung bilden, zusammengepaart liegen, in welchem Falle die Aehnlichkeit in der Construction dieses Atoms die Ursache der generischen Aehnlichkeit und der Ungleichheit in der procentischen Zusammensetzung ist, d. h. der Unterschied in der relativen Anzahl der einfachen Atome in den zusammengesetzten macht den Grund ihrer specifischen Ungleichheiten aus. Aber wenn auch eine solche Ahnung der inneren Ursachen dieser Erscheinungen als völlig wahrscheinlich oder sogar richtig betrachtet werden könnte, so sind wir doch deshalb in reeller Kenntnifs nicht weiter gekommen, weil es wahrscheinlich niemals glücken wird, die Eigenthümlichkeit dieser Construction in den zusammengesetzten Atomen zu bestimmen, wenn anders nicht von Seiten der Krystallographie ein Mal eine Möglichkeit, hier weiter einzudringen, eröffnet wird.

A. Pflanzenstoffe, welche in einer grofsen Anzahl Pflanzen von verschiedener Art vorkommen, und als die allgemeinen näheren Bestandtheile des Pflanzenreichs betrachtet werden können.

Stärke.

Dieser Stoff kommt in einer grofsen Anzahl von Pflanzen vor. Nach Wahlenberg findet sie sich 1) in allen Saamen, mit Ausnahme der der herzblattlosen Pflanzen, und in gröfster Menge wird sie aus den Saamen der Ge-

Digitized by Google

treidearten und der Gräser gewonnen; 2) in zapfenförmigen, runden, mehrjährigen Wurzeln, mit jährigem Stengel über der Erde; die gröfste Menge liegt in den knolligen, wie Kartoffeln, *Convolvulus batatas* und *edulis*, *Helianthus tuberosus*, *Jatropha Manihot* u. a.; 3) im Stamme mehrerer einherzblättriger Pflanzen, zumal der Palmen, wie *Sagus Rumphii*, *Cycas revoluta* und *circinalis* u. a.; dagegen aber findet man sie selten in dem Stamme und den Aesten zweiherzblättriger Pflanzen; 4) in verschiedenen Flechtenarten.

Von der Stärke giebt es mehrere ungleiche Abänderungen, nämlich *a)* gewöhnliche Stärke, *b)* Inulin, *c)* Moosstärke.

a) Gewöhnliche Stärke erhält man am reinsten aus Kartoffeln, welche man zerreibt, auf ein Seihtuch legt, und auf diesem mit Wasser abspühlt. Das Wasser läuft milchicht durch und setzt dann die Stärke ab. Man gieſst das Wasser ab, wäscht die Stärke einige Mal mit reinem Wasser aus und trocknet sie an der Luft. — Die meiste Stärke wird aus Roggen oder Waizen bereitet; die Bereitung geschieht auf zwei Arten: 1) Man läſst den Waizen in Wasser quellen, bis daſs er mit Leichtigkeit zerdrückt werden kann, worauf er entweder durch Mühlsteine unter Wasser zermahlen, oder auch unter Wasser in Säcken zerpreſst wird, so lange als noch das Wasser nach erneuertem Nässen und Pressen der Säcke milchigt wird, wobei sich die Stärke im Wasser aufschlämmt, welches dadurch wie Milch wird, und die Stärke in der Ruhe auf dem Boden absetzt.

Die Saamen der Getreidearten enthalten, neben der Stärke, eine eigene Materie, welche man Pflanzenleim nennt, und die ich weiter unten beschreiben werde; diese wird bei der Zerreibung der Saamenkörner zum Theil mit der Stärke aufgeschlämmt, und läſst sich nicht mehr mechanisch davon trennen; da aber diese Substanz in verdünnten Säuren auflöslich ist, so läſst man das die Stärke enthaltende Wasser über der Stärke stehen und sauer werden, wobei sich dann der meiste Pflanzenleim auflöst.

Digitized by Google

2) Der Waizen oder Roggen wird geschroten und in grofsen hölzernen Gefäfsen mit Wasser vermischt, dem man eine Portion schon gesäuerten Stärke-Wassers zusetzt. Die Masse kommt dann in Gährung, und der Pflanzenleim wird theils zerstört, theils aufgelöst. Nach 12 bis 14 Tagen nimmt man die saure Flüssigkeit weg und gieſst frisches Wasser auf, welches wiederum abgezapft wird, sobald sich die Masse wieder gesetzt hat. Nun wird die Masse durch ein Haarsieb geseiht, auf dem der gröbste Theil der Kleye zurückbleibt. Nachdem sich die Stärke von Neuem abgesetzt hat und das Wasser abgeflossen ist, liegt die mit durchgelaufene feinere Kleye obenauf und wird weggenommen. Hierauf wird die Masse mit Wasser angerührt und durch ein feines Tuch von Seide geseiht, welches die noch übrige Kleye zurückbehält und die Stärke durchläfst. — Die feuchte Stärke wird gewöhnlich in gröfsern Massen von der Form und Gröfse eines Mauersteins zusammengedrückt, an der Luft getrocknet, und zum völligen Austrocknen nachher noch zwischen den Händen in kleinere Stückchen zerbröckelt.

Wird die noch feuchte Stärke in einer, ungefähr bis zu $+60°$ gehenden Wärme getrocknet, so gelatinirt sie mit dem Wasser zu einer halb durchsichtigen Masse, welche nachher nicht mehr mehlig wird, und nach dem völligen Austrocknen halb durchscheinend und hart wird. Auf diese Art bereitet man den Sago, welcher Stärke aus dem Mark einer Palmenart, des *Sagus Rumphii*, ist, und die Cassava oder Tapioka, welche die Stärke einer übrigens giftigen Wurzel, *Jatropha Manihot*, ist.

Die Stärke liegt in den Höhlungen der Pflanzen-Zellen in Gestalt kleiner, weifser, glänzender Körner, die jedoch unter dem Microscope keine Krystalltextur zeigen. Sie vermengen sich sehr leicht mit Wasser und erhalten sich darin lange suspendirt. Die Körnchen der Kartoffelstärke sind etwas gröfser, als die von Waizenstärke, zwischen denen übrigens weiter kein Unterschied statt findet, als die mechanische Einmengung von Pflanzenleim in der Waizenstärke, welche letztere indessen grofsentheils durch

Digitized by Google

Maceration sowohl mit destillirtem Essig, als mit sehr verdünnter, kalter Lauge davon befreit werden kann.

So wie die Stärke im Handel vorkommt, bildet sie schneeweiſse Klumpen, die sich zwischen den Fingern leicht zum feinsten Pulver zerdrücken lassen, oder sie ist auch schon in ein solches Mehl verwandelt (Haarpuder), und giebt beim Drücken einen knarrenden Laut. Ihr spec. Gewicht ist 1,53.

Die charakterisirenden und generischen Eigenschaften, welche allen Arten von Stärke zukommen, sind unter Folgendem begriffen: Sie ist in kaltem Wasser unauflöslich, wird aber von kochendem zu einer schleimigen Flüssigkeit aufgelöst; in Alkohol ist sie unauflöslich. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie in Zucker verwandelt, und mit Salpetersäure in Aepfelsäure und Oxalsäure, ohne Spur von Schleimsäure; ihre Auflösung in warmen Wasser wird von Bleiessig oder im Allgemeinen von basischen Bleisalzen, und ihre erkaltete Auflösung wird von Galläpfelinfusion gefällt.

Die Stärke verändert sich leicht bei Behandlung mit chemischen Reagentien, und geht in eine, dem Gummi ähnliche Substanz über. Setzt man sie einer höheren Temperatur aus, so daſs sie gelinde geröstet wird, ohne aber anzubrennen, so riecht sie wie frisches Brod, und wird dann vollkommen in Wasser auflöslich; diese Auflösung liefert nach der Verdampfung des Wassers eine Substanz, welche sich dem Gummi so ähnlich verhält, daſs sie in den Künsten statt dessen gebraucht werden kann. Stärker erhitzt, schmilzt sie halb, verkohlt sich, raucht, entzündet sich mit Flamme und wird zerstört. Bei der Destillation liefert sie die gewöhnlichen Producte der Pflanzenstoffe, saures Wasser, brenzliches Oel und brennbare Gase, und hinterläſst eine blasige Kohle.

Unter den einfachen Körpern verbinden sich nur Chlor und Jod damit. Ersteres wirkt auf nassem Wege wenig darauf; wird aber trockne Stärke in Chlorgas gebracht, so wird das Gas absorbirt und die Stärke flüssig, es entwickelt sich etwas Kohlensäuregas, und die Masse

Digitized by Google

wird braun und salzsäurehaltig. Die Verbindung mit Jod dagegen ist sehr merkwürdig, und es wurde ihrer schon im ersten Theile als eines der besten Entdeckungsmittel des Jods erwähnt. Nach der ungleichen Menge der Stärke ist sie röthlich, violett, blau oder sogar schwarz. Diese Verbindung erhält man, wenn ein Gemenge von Stärke und Wasser entweder mit einer Auflösung von Jod in Alkohol übergossen oder blofs mit pulverförmigem Jod vermischt wird. Die Verbindung beruht indessen nur auf sehr schwachen Verwandtschaften, so dafs das Jod aus der trocknen Verbindung durch Verdampfen einem Theil nach, aus der feuchten aber nach einiger Zeit vollkommen weggeht. Wird die Jodstärke destillirt, so entweicht zuerst Jod, und dann wird die Stärke, noch ehe alles Jod abgeschieden ist, zerstört, wodurch zugleich Jodwasserstoffsäure gebildet wird, die überdestillirt. Die Jodstärke ist in kaltem Wasser auflöslich, und um so mehr, je reicher sie an Jod ist. Die schwarzblaue löst sich leicht und mit violetter Farbe auf, die blaue schwerer und ohne Farbe. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit brauner, beim Verdünnen violett werdender Farbe, von verdünnter Schwefelsäure dagegen mit blauer Farbe aufgelöst. Chlorwasser zerstört die Farbe der Jodstärke, die davon gelblich wird. Verdünnte Salpetersäure verwandelt dieselbe in eine blaue Gelée, stärkere Salpetersäure löst sie zu einer röthlichen Flüssigkeit auf. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelatinirt sie; von verdünnter aber, so wie auch von Phosphorsäure und Essigsäure wird sie nicht angegriffen. Schwefelichte Säure, so wie Schwefelwasserstoff zerstören die Farbe; eben so arsenichte Säure, aber in letzterem Falle bringt eine stärkere Säure sie wieder hervor. Die Alkalien zerstören dieselbe ebenfalls, aber Säuren stellen sie wieder her. Quecksilberchlorid zerstört die Farbe so, dafs sie nicht wieder durch Säuren hervorzurufen ist.

So lange die Stärke ihre anfängliche Mehlform behält, wird sie nicht von kaltem Wasser aufgelöst; wird sie aber mit Wasser bis zu ungefähr +60 bis 70° erhitzt,

Digitized by Google

so schwillt sie im Wasser auf und verwandelt sich in einen Kleister, welcher von reiner Stärke geschmacklos ist. Man hat bemerkt, dafs Stärke von ungleichen Pflanzen ungleiche Temperatur erfordert, und das Wasser ungleich stark schleimig macht. Diese Kleisterbildung ist nicht als eine Auflösung zu betrachten, sondern sie ist eine Aufquellung im Wasser, wobei sie, wie ein Schwamm, dieses einsaugt, und es wieder fahren läfst, wenn man sie auf eine poröse Masse legt, deren Poren das Bestreben haben, das Wasser mit der Stärke oder dem Kleister zu theilen; wird sie z. B. auf vielfach zusammengelegtes Löschpapier gelegt, und dieses, so oft es feucht geworden ist, mit neuem vertauscht, so vermindert sich ihr Volum und Wassergehalt unaufhörlich, bis sie zuletzt zu einer hornartigen Masse eintrocknet, die nach dem Pulvern bei neuer Behandlung mit heifsem Wasser, dieselben Erscheinungen darbietet. Diese Eigenschaft, im Wasser zu einer nicht aufgelösten gallertartigen Masse anzuschwellen, die wir schon oben bei der Gallertsäure und ihren Salzen kennen gelernt haben, macht das Charakteristische des Schleimes im Thierreich aus, und wir werden sie später noch bei einem und dem anderen Pflanzenstoffe wieder finden. Aber aufser diesem Aufquellen wird auch wirklich eine Portion Stärke im Wasser aufgelöst; das warme Wasser enthält viel mehr aufgelöst, als das kalte, und daher kommt es, dafs wenn Stärke mit dem 40 bis 50fachen Gewichte Wassers gekocht wird, die warme Flüssigkeit eine ordentliche Auflösung ist, die beim Erkalten die Stärke absetzt und zu Kleister wird, und wird die Stärke in dem 60 bis 80fachen Gewichte Wassers aufgelöst, so setzt sie erst nach langer Ruhe und in der Kälte die aufgequollene Masse in gallertartigen Klumpen ab. Durch eine hinreichende Menge Wassers kann sich die ganze Menge von Stärke nach dem Erkalten aufgelöst erhalten. Nach Vogel kann aus einer kleisterartigen Auflösung die Stärke durch Gefrieren und Aufthauen der Flüssigkeit wieder in Pulverform erhalten werden, was auf keine andere Art glückt. Langes Kochen

Digitized by Google

oder Abdampfung der Auflösung der Stärke verändert sie nach und nach, und bringt sie dem auflöslichen Zustand nahe, in welchen die Stärke durch Rösten versetzt wird. Dadurch geschieht es auch, dafs die aufgelöste Stärke nach Abdampfung der Flüssigkeit dem gröfsten Theile nach wieder von kaltem Wasser aufgenommen wird. Vogel giebt dagegen an, dafs Stärke, vier Tage lang mit Wasser gekocht, das beim Abdampfen immer wieder ersetzt wurde, ein bitteres, in der Flüssigkeit aufgelöstes Gummi, aber zugleich auch eine hornartige, in der Flüssigkeit unauflösliche Masse gab. Sowohl die schleimige Stärke, als die Auflösung sind wasserklar und durchsichtig. Die Unklarheit, welche der Kleister oft hat, kommt theils von unaufgelöster Stärke, theils von anderen unaufgelösten, derselben eingemengten Stoffen. Sowohl der aufgelöste, als der blofs gelatinirte Theil zeigen gleiche Reaction auf Jod, Bleiessig und Galläpfelinfusion.

Wird eine mit Wasser gekochte Stärke, bei oder ohne Zutritt der Luft, sich selbst überlassen, so verändert sie sich sehr bedeutend, zumal wenn man das Austrocknen dabei verhindert *); die Stärke verwandelt sich dabei in Zucker, der nach einem oder zwei Monaten und bei gewöhnlicher Sommertemperatur (+19°—24°) zwischen $\frac{1}{5}$ und der Hälfte vom Gewicht der angewandten Stärke ausmacht, in Gummi, wenig veränderte kleisterartige Stärke und bisweilen eine harzähnliche Materie. Dabei wird die Luft wenig von der Stärke verändert, etwas Sauerstoffgas wird in Kohlensäuregas verwandelt, und stellt man den Versuch in verschlossenen Gefäfsen an, so findet man, dafs sich kleine Mengen sowohl von Wasserstoffgas als Kohlensäuregas entwickeln. Hieraus sieht man, dafs der Zutritt der Luft keine nothwendige Bedingung zu diesen Veränderungen ist; hat aber die Luft vollkommnen Zutritt, und wird das verdunstende Wasser täglich

*) Waizenstärke wird dabei gewöhnlich stinkend, wie faulendes Fleisch, was von eingemengtem Pflanzenleim und Pflanzeneiweifs herrührt.

Digitized by Google

ersetzt, so wird der Kleister nach wenigen Tagen flüssig, ohne zu schimmeln, und wird er nach Verlauf eines Monats zur Trockne abgedampft und bei +100° getrocknet, so wiegt er wenig mehr als $\frac{1}{3}$ vom Gewicht der angewandten Stärke, während dagegen, beim Ausschlufs der Luft, die getrocknete Masse sehr nahe das Gewicht der angewandten Stärke hat. Die Veränderungen, welche die Stärke auf diese Weise erleidet, sind von de Saussure untersucht worden, und die einzelnen Resultate davon machen am besten das Verhältnifs deutlich.

A in der folgenden Aufstellung ist der Rückstand von 100 Th. Waizenstärke mit 1200 Th. Wassers zu Kleister gemacht, was zwei Jahre lang auf einer flachen Schaale stehen gelassen wurde, worauf ein grauer, schimmliger, geruchloser, nicht klebriger, halbflüssiger Teig zurückblieb, welcher Lackmus nicht röthete, und, bei +100° getrocknet, 0,8 vom Gewicht der ebenfalls bei +100° getrockneten Stärke betrug.

B ist ein gleich beschaffener Kleister, welcher 38 Tage lang in einer wohl verkorkten, ganz wenig Luft enthaltenden Flasche gelassen wurde. Die getrocknete Masse wog 100,2 vom Gewicht der angewandten Stärke.

C ist ein ähnlicher, 38 Tage lang unter öfterem Umrühren und Ersetzen des Wassers dem Zutritt der Luft ausgesetzter Kleister. Der trockne Rückstand wog 0,83.

D ein ähnlicher Kleister, aber von Kartoffelstärke, in einer Flasche mit Gasentwickelungsröhre 42 Tage lang stehen gelassen. Gab 8,7 Cubikcentimeter Gas auf jeden Gramm Stärke, wovon 7,22 Wasserstoffgas und 1,48 Kohlensäuregas waren, welche also dem Gewichte nach, zu dem der Stärke, eine höchst geringe Quantität ausmachen. Die trockne Masse wog 100 oder eben so viel, wie die Stärke.

E dieselbe Masse, gleich lange Zeit der Luft ausgesetzt, der Rückstand wog 0,853.

Digitized by Google

Die Analyse dieser Rückstände gab:

	A.	B.	C.	D.	E.
Zucker	37,00	47,4	49,7	35,4	30,4
Gummi	10,00	23,0	9,7	17,5	17,2
Etwas veränderter Kleister	14,30	8,0	5,2	18,7	17,0
Unaufgelöste Stärke . . .	5,83	4,0	3,8	9,4	9,3
Holzartige Stärke	10,53	10,3	9,2	7,0	4,4
Kohle	Spur	Spur	0,3	Spur	0,2
Weiches Harz	0,30	—	—	—	—
Verlust	—	—	—	6,0	—
	77,96	92,7	77,9	49,0	78,5

Beim Behandeln dieser Rückstände mit kaltem Wasser lösten sich Gummi und Zucker auf, die durch Alkohol getrennt wurden, indem dieser den Zucker auflöst und das Gummi fällt. Wird das in kaltem Wasser nicht Aufgelöste mit kochendheifsem behandelt, so löst sich die wenig veränderte, kleisterförmige Stärke auf, welche Saussure Amidine nennt. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, löst sich aber in allen Verhältnissen in Wasser von $+60°$ auf, und eine Auflösung, welche bis zu $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts enthält, gelatinirt nicht mehr; stärker concentrirt, schlägt sich daraus eine weifse, undurchsichtige Masse nieder, und völlig eingetrocknet, wird sie halbdurchscheinend, hart und leicht zu pulvern. Sie behält alle Reactionen der Stärke auf Jod, Barytwasser, Bleiessig und Galläpfelinfusion bei. — Die unaufgelöste Portion von eingemengter mehlförmiger Stärke im Kleister, welche allen Veränderungen entgangen war, wurde mit lauer, sehr verdünnter Schwefelsäure ausgezogen. Hierauf blieb noch eine Materie unaufgelöst, die von einer verdünnten ($\frac{1}{72}$ Hydrat enthaltenden) Auflösung von kaustischem Kali aufgenommen, und daraus durch verdünnte Schwefelsäure in Gestalt eines leichten, gelben Pulvers gefällt wurde, welches sich mit Jod bläute, beim Trocknen zusammenbackte, schwarz wurde und einen glasigen, glänzenden Bruch bekam. Dieſs ist die Substanz, welche de Saussure holzartige Stärke nannte. Es ist

Digitized by Google

ist ungewifs, ob diese Materie aus der Stärke gebildet wird, oder darin enthalten ist und abgeschieden wird, denn in sehr vielen Pflanzen ist das Gewebe, in welchem die Stärke sich abgesetzt findet, von gleicher Natur mit dieser Materie, wie ich beim Holze noch anführen werde. Nach Ausziehung dieser Substanz löst Alkohol aus dem Rückstand bisweilen ein Harz auf, und zuletzt bleibt eine Kohle übrig, die während der Veränderung der Stärke abgeschieden wurde, und die Producte braun färbt.

Ist die Stärke bei dieser freiwilligen Veränderung mit Pflanzenleim vermischt, so verwandelt sie sich öfters innerhalb 12 Stunden in Zucker. Beim Pflanzenleim werde ich auf diese wichtige Erscheinung zurückkommen.

Die Stärke ist in Alkohol und Aether unauflöslich, und aus ihrer Auflösung, sowohl in Wasser als in verdünnten Säuren, wird sie von ersterem niedergeschlagen.

Die Stärke wird von verdünnten Säuren zu einer klaren und dünnfliefsenden Flüssigkeit aufgelöst. Durch längere Zeit fortgesetztes Kochen dieser Auflösung verwandelt sich die Stärke zuerst in Gummi und nachher in Zucker. Ich werde weiter unten beim Traubenzucker diesen Prozefs anführen. Die Auflösung der Stärke von den Säuren scheint zum Theil auf einer wirklichen Verbindung mit der Säure zu beruhen. De Saussure hat eine krystallisirte Verbindung von Schwefelsäure mit Stärke entdeckt, welche man erhält, wenn man 1 Th. Stärke bei gelinder Wärme in 3 Th., zuvor mit 36 Th. Wassers verdünnter, Schwefelsäure auflöst, und die Auflösung mit Alkohol vermischt, welcher eine, mit Stärke gemengte, krystallinische Verbindung niederschlägt; der Niederschlag wird mit Spiritus gewaschen und darauf in einer geringen Menge kalten Wassers aufgelöst, welches beim freiwilligen Abdampfen lange, schmale Nadeln von schwefelsaurer Stärke giebt. Die Mutterlauge enthält freie Säure, die man von den Krystallen mit Spiritus abspühlt. Die Krystalle werden nicht vollständig von Wasser aufgelöst, welches immer etwas Stärke abscheidet und sauer wird. Die ausgeschiedene Stärke wird von Jod nicht blau, son-

Digitized by Google

dern weinroth. — Von concentrirter Schwefelsäure wird die Stärke langsam zu einer steifen, schwarzen Masse aufgelöst, die schweflichtsaures Gas entwickelt, und woraus Wasser eine kohlige Materie abscheidet. Salpetersäure löst die Stärke leicht auf, und zersetzt sie in der Wärme in Aepfelsäure und Oxalsäure, ohne Spur von zugleich gebildeter Schleimsäure. Von Stärke aus den Getreidearten erhält man dabei zugleich ein gelbliches, auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheidendes Fett, welches von eingemengtem Pflanzenleim herzurühren scheint. — Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst die Stärke langsam auf, und wird die Flüssigkeit damit gesättigt, so wird sie braun und dick.

Mit Salzbasen vereinigt sich die Stärke begieriger, als mit Säuren. Eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat bildet, mit Stärke zusammengerieben, eine durchsichtige, gallertartige, sowohl in Alkohol als in Wasser auflösliche Verbindung, woraus die Stärke durch Säuren gefällt wird. Verdünnt man die klare Gelée mit viel Wasser, so wird sie opalisirend. Kartoffelstärke ist in Alkali leichter auflöslich, als Waizenstärke. Mit Baryterde und mit Kalkerde bildet die Stärke eine unauflösliche Verbindung, welche sich beim Vermischen einer wäfsrigen Auflösung von Stärke mit Baryt- oder Kalk-Wasser niederschlägt. Mit Bleioxyd erhält man die Stärke verbunden, wenn eine kochendheifse Auflösung von Stärke mit einem Ueberschufs entweder von basisch essigsaurem oder basisch salpetersaurem Bleioxyd (letzteres in einer im Kochen gesättigten Auflösung) vermischt wird, wobei sich die Stärke mit der überschüssigen Base vereinigt und das Salz in neutrales verwandelt. Der Niederschlag ist weifs, käseartig und schwer. Er besteht aus 72 Th. Stärke und 28 Th. Bleioxyd. Nimmt man diese Verbindung für neutral an, so hat die Stärke, als elektronegativer Körper betrachtet, eine Sättigungscapacität von 2,78, woraus sich dann die Zusammensetzung ihrer Verbindungen mit Kali, Baryterde etc. berechnen lassen.

Digitized by Google

Von Verbindungen der Stärke mit Salzen hat man nur sehr wenige bemerkenswerthe. Bucholz und Schiller haben gezeigt, dafs Auflösungen von Stärke durch Borax coagulirt werden, indem sich dieser mit der Stärke vereinigt und damit niederschlägt. Dieſs kommt nicht der Borsäure zu, und der Niederschlag wird durch alle freie Säuren, selbst durch Essigsäure, so wie von weinsaurem Kali verhindert, weil die Säuren die Borsäure frei machen, und das letztere Salz den Borax in *Tartarus boraxatus* verwandelt. Vauquelin hat gefunden, dafs eine Auflösung von Stärke in kochendheifsem Wasser so viel phosphorsaure Kalkerde aufnimmt, dafs sie sowohl von Oxalsäure als neutralen Bleisalzen gefällt wird. — Man hat eine Verbindung von Stärke mit Berlinerblau, welche im Handel als eine schöne hellblaue Farbe vorkommt, deren Bereitung nicht bekannt ist. Wird 1 Th. Berlinerblau mit 4 Th. Stärke und viel Wasser gekocht, so wird die Flüssigkeit, noch ehe sie aufkocht, zuerst grün, dann braun, und setzt eine Substanz ab, die von Säuren nicht blau wird. Die filtrirte Flüssigkeit dagegen läfst beim Vermischen mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau fallen, und giebt nach dem Abdampfen eine glatte Masse, die sich nach dem völligen Eintrocknen wieder leicht in Wasser auflöst, und deren eigentliche Zusammensetzung wohl ausgemittelt zu werden verdient.

Mit Galläpfelinfusion bildet die Stärke einen hellgelben, in kochendheifsem Wasser leicht auflöslichen Niederschlag. Man erhält ihn am besten in Menge, wenn Stärke, durch Kochen in einer Infusion von Galläpfeln aufgelöst, kochendheifs filtrirt wird, worauf sich beim Erkalten die Verbindung absetzt. Sie fängt nicht eher an, sich auszuscheiden, als bis die Temperatur unter $+49°$ gekommen ist. Nach dem Trocknen ist sie braungelb, durchscheinend, spröde und von zusammenziehendem Geschmack. Spiritus zieht daraus einen Theil Gerbstoff aus und färbt sich braun. Mit Ueberschufs an Gerbstoff ist die Verbindung in kaltem Wasser etwas leichter auflöslich. Eine

Digitized by Google

entsprechende Verbindung mit Stärke erhält man auch mit dem Gerbstoff aus der Chinarinde; aber künstlicher Gerbstoff giebt keinen Niederschlag.

Die Zusammensetzung der gewöhnlichen Stärke ist von Gay-Lussac und Thénard, von de Saussure und von mir untersucht worden. Gay-Lussac's und Thénard's Versuche stimmen so nahe, als man nur erwarten kann, mit den meinigen überein, ungeachtet sie Waizenstärke und ich Kartoffelstärke analysirten. Die Resultate fielen folgendermafsen aus:

	G. L. u. Th.	Meine An.	Atome.	Darnach berechnet.
Wasserstoff	6,77	6,674	39=13	6,67
Kohlenstoff	43,55	44,250	21=7	44,00
Sauerstoff	49,68	49,076	18=6	49,33.

Diese Aufstellung zeigt, dafs das Resultat der Analyse vollkommen mit dem Verhältnifs übereinstimmt, dafs die Stärke aus 13 Atomen Wasserstoff, 7 Atomen Kohlenstoff und 6 Atomen Sauerstoff besteht, oder aus der dreifachen Anzahl, wenn man die zuvor erwähnte Verbindung mit Bleioxyd als neutral betrachtet. Im ersteren Falle wiegt das Atom der Stärke 121,622 und in letzterem 364,866, und sie enthält 18 Mal den Sauerstoff der damit vereinigten Base. Die Stärke scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten, weil sie sowohl in freiem und bei +100° im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Zustand, als in Verbindung mit Bleioxyd und ebenfalls bei +100° im luftleeren Raum getrocknet, dieselben analytischen Resultate giebt, nämlich von 100 Th. Stärke 60,125 Th. Wasser und 159,87 Th. Kohlensäure.

De Saussure's Analyse der Waizenstärke weicht etwas von den vorhergehenden ab. Sie gab Kohlenstoff 45,39, Wasserstoff 5,9, Stickstoff 0,40 und Sauerstoff 48,31.

b) Inulin. Diese Stärkeart ist von Valentin Rose in der Wurzel von *Inula Helenium* (Alantwurzel) entdeckt worden, von der sie ihren Namen hat. Sie ist nachher Helenin, Alantin, Datiscin und Dahlin genannt

Digitized by Google

worden. Man hat sie in den Wurzeln von *Angelica Archangelica*, von *Anthemis Pyrethrum*, von *Colchicum autumnale*, von *Georgina (Dahlia) purpurea*, in den Erdäpfeln *(Helianthus tuberosus)* gefunden, und wahrscheinlich findet sie sich im Allgemeinen in der Familie der Astereen; sie ist aufserdem gefunden worden im Hanf *(Datisca cannabina)*, in *Lichen fraxineus* und in *Lichen fastigiatus*. — Das Inulin erhält man in der gröfsten Menge aus der Wurzel der Georgina; es ist aber auch leicht aus der Alantwurzel und aus den Erdäpfeln zu gewinnen. Die letzteren werden zerrieben, ausgepreſst, hierauf mit Wasser gekocht und die Auflösung kochendheifs durch Leinen geseiht. Wenn sie nicht klar ist, so kann sie mit Eiweifs geklärt werden. Sie wird hierauf abgedampft, bis sich auf ihrer Oberfläche eine Haut zeigt; man läfst sie dann erkalten, und dabei setzt sich das Inulin pulverförmig ab. Man nimmt es auf's Filtrum, wäscht es gut aus und trocknet es. Die Wurzel von Georgina enthält 10, und die Erdäpfel 3 Proc. davon.

Das Inulin ist weifs, pulverförmig und äufserst fein, hat keinen Geschmack und Geruch, und 1,356 spec. Gewicht. Bis etwas über $+100°$ erhitzt, verliert es Wasser und schmilzt; nach dem Erkalten bildet es eine grauliche, schuppige Masse, die sich leicht pulvern läfst. In offenem Feuer und bei der Destillation verhält es sich wie Stärke. Von Jod wird es gelb und in kaltem Wasser auflöslich.

Es wird in sehr geringer Menge von kaltem Wasser aufgelöst; 100 Th. davon nehmen 2 Th. Inulin auf; in kochendem Wasser löst es sich aber in Menge auf; die Auflösung ist schleimig, aber nicht kleisterartig. Beim Einkochen setzt es sich in Gestalt einer schleimigen Haut auf die Oberfläche und beim Erkalten in Pulverform ab. Wird es oft aufgelöst und lange gekocht, so verliert es die Eigenschaft, beim Erkalten wieder niederzufallen, und wird gummiähnlich. Wird Inulin in der Wärme getrocknet, so bildet es, wie Sago, harte, gelbliche, durchscheinende Massen.

Digitized by Google

In kaltem Alkohol ist es unauflöslich und wird dadurch aus Wasser niedergeschlagen, aber von kochendem wird es etwas aufgenommen und setzt sich daraus beim Abdampfen wieder unverändert ab.

Von verdünnten Säuren wird es leicht aufgelöst. Durch Kochen mit denselben bildet es noch leichter Zukker, als gewöhnliche Stärke. Von Salpetersäure wird es in Aepfelsäure und Oxalsäure, ohne Zeichen von Schleimsäure, verwandelt.

Zu Salzbasen verhält sich das Inulin gerade wie die Stärke. Es wird von kaustischem Kali aufgelöst und daraus durch Säuren niedergeschlagen. Von Barytwasser wird seine Auflösung gefällt, aber dieser Niederschlag ist in kochendem Wasser auflöslich. Von Strontian- und Kalk-Wasser wird es nicht gefällt.

Seine Auflösung wird von Galläpfelinfusion niedergeschlagen, und beim Erhitzen des Gemisches bis zum Kochen löst sich der Niederschlag wieder auf. Wenn Inulin und gewöhnliche Stärke in einer Auflösung mit einander vermischt sind, so fällt Stärke mit dem Inulin nieder, wenn letzteres vorherrscht, ist aber die Stärke im Ueberschufs, so bleibt das Inulin in der Auflösung.

Die Zusammensetzung des Inulins ist nicht untersucht.

c) Moosstärke. Mehrere Flechten enthalten Stärke, welche der gewöhnlichen sehr ähnlich ist, ausgenommen, dafs sie sich nicht mehlförmig in der Pflanze abgesetzt findet. Sie ist vorzüglich in dem Isländischen Moos *(Cetraria Islandica Ach.)* gefunden worden; sie findet sich aber auch in *Lichen plicatus* und *Lichen barbatus.* Aus dem Isländischen Moos erhält man sie auf folgende Art: Es wird fein zerhackt und auf jedes Pfund mit 18 Pfund Wassers übergossen, worin man vorher 2 Loth gereinigte Pottasche aufgelöst hat. Das Gemenge wird, unter öfterem Umrühren, 24 Stunden lang stehen gelassen. Das Alkali zieht aus dem Moose einen in Wasser fast unauflöslichen bitteren Bestandtheil, und die Flüssigkeit färbt sich ganz braun. Man legt das Moos auf Leinen, damit die Lauge abfliefst, und macerirt es dann mit erneuerten

Digitized by Google

Antheilen Wassers, so lange als dieses noch bitter oder alkalisch wird. Das Moos darf nicht gepreſst werden, weil während dieser Behandlung viel Stärke lose geworden ist, und dem Wasser in kleinen, durchsichtigen Klumpen mit folgt. Hierauf wird das Moos mit 9 Pfund Wassers gekocht, bis daſs nur 6 Pfund übrig sind, die Auflösung noch kochendheiſs durch Leinen geseiht und das Unaufgelöste ausgepreſst. Die geseihte Flüssigkeit ist klar und farblos, sie bedeckt sich beim Erkalten mit einer Haut und gestehet zuletzt zu einer undurchsichtigen, graulichen Gallert, die sich nach und nach zusammenzieht, springt und die Flüssigkeit, worin sie zuvor aufgelöst war, auspreſst; wird sie in einem leinenen Tuche aufgehängt oder auf Löschpapier gelassen, so flieſst die Flüssigkeit allmählich aus. Vollkommen ausgetrocknet, ist sie schwarz, knochenhart und im Bruche glasig. In Wasser schwillt sie wieder auf, und verliert die Farbe, die von einem unauflöslich gewordenen Extractivstoff herrührt; in kochendheiſsem Wasser aufgelöst, giebt sie nun nach dem Erkalten eine ganz farblose Gelée, die indessen undurchsichtig ist. Sie ist ganz ohne Geschmack, hat aber einen geringen Moosgeruch, welcher im Allgemeinen allen aus Moosarten ausgezogenen Stoffen hartnäckig anhängt. In Alkohol oder Aether ist sie nicht auflöslich. Sie enthält keinen Stickstoff und liefert gleiche Verbrennungs- und Destillations-Producte wie Kartoffelstärke. In geringem Grad ist sie in kaltem Wasser auflöslich, und das Wasser, welches aus der zum zweiten Mal aufgelösten Gelée der Stärke abflieſst, enthält höchst unbedeutend davon aufgelöst. Wird ihre Auflösung in kochendheiſsem Wasser durch Kochen concentrirt, so setzt sich die Stärke auf der Oberfläche in Gestalt einer Haut ab, die allmählich zu einem runzlichen Körper zusammenschrumpft und eintrocknet, und, für sich genommen, alle Eigenschaften der Stärke unverändert zeigt. Diese Haut verhindert sehr bedeutend die Concentrirung der Flüssigkeit durch Einkochen. Durch lange fortgesetztes oder öfters wiederholtes Kochen verliert die Moosstärke ihre Eigenschaft zu gelatiniren. 1 Th.

Digitized by Google

frische Moosstärke giebt mit 23 Th. Wassers Gelée. — Chlor, in eine warme concentrirte Auflösung geleitet, verändert dieselbe nicht wesentlich, und die Stärke gelatinirt nachher eben so gut. Jod färbt dieselbe schwach zwischen braun und grün. Wird Jod, in Alkohol aufgelöst, mit einer warmen Auflösung der Stärke in Wasser vermischt, so schlägt es sich anfangs nieder, hierauf löst es sich aber wieder zu einer grünbraunen Flüssigkeit auf, die nach 24 Stunden nur einen schwachen Stich in's Blaue zeigt. — Verdünnte Säuren lösen die Moosstärke mit Verlust ihrer Eigenschaft, zu gestehen, auf, zumal wenn sie etwas damit digerirt werden, und durch ihre fortgesetzte Einwirkung bei anhaltendem Kochen verwandelt sich die Stärke in Gummi und darauf in Zucker. Salpetersäure löst die trockne Gelée in der Digestion sehr leicht auf, und läßt ein schwarzbraunes Pulver, ähnlich dem vom Wasser zurückgelassenen, unaufgelöst zurück. Die Auflösung giebt bei fortgesetzter Digestion Aepfelsäure und Oxalsäure, aber keine Schleimsäure.

Gleich der gewöhnlichen Stärke verbindet sie sich mit Salzbasen; sie wird von kaustischem Kali aufgelöst, wird nicht von Barytwasser, dagegen aber stark von basischen Bleisalzen gefällt. Zu borsaurem Natron und zu Galläpfelinfusion verhält sie sich ganz so, wie gewöhnliche Stärke.

Wir haben noch andere, von der eben beschriebenen verschiedene, Species von Moosstärke, z. B. *a)* Stärke aus *Lichen fastigiatus*. Sie wird eben so wie die vorhergehende erhalten. Sie giebt eine schleimige Flüssigkeit, welche sich beim Einkochen mit einer schleimigen Haut überzieht, die aber bei keinem Grad der Concentration gelatinirt. Völlig eingetrocknet, ist sie in kaltem Wasser fast unauflöslich, worin sie aufquillt und schleimig wird. In Alkohol ist sie unauflöslich und wird davon gefällt. Von basisch essigsaurem Bleioxyd wird sie gefällt, aber der Niederschlag ist durchscheinend und schleimig. Auch von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird sie niedergeschlagen, nicht aber von Galläpfelinfu-

Digitized by Google

sion. *b)* Stärke aus *Lichen fraxineus* erhält man auf gleiche Art, wie die vorigen. Ihre Auflösung in kochendem Wasser ist schleimig, bildet beim Abdampfen auf der Oberfläche eine Haut, gelatinirt nicht und giebt beim Eintrocknen eine, in kaltem Wasser nicht mehr ganz auflösliche Substanz. Die Auflösung wird weder von basisch essigsaurem Bleioxyd, noch von Galläpfelinfusion gefällt. Beide letztere Stärkearten kommen in Begleitung von Inulin vor, welches sich beim Erkalten der Abkochung pulverförmig absetzt.

Die Stärke hat eine ausgedehnte Anwendung. Sie ist für Menschen und Thiere einer der nährendsten Stoffe in den Pflanzen; man benutzt auch die Stärke von Kartoffeln, den Sago und vor allen, als Stärkungsmittel für Kranke, zumal Hectische, die Moosstärke, deren vorzügliche Wirkungen eine lange Erfahrung bekräftigt hat. Man hat neuerlich als Stärkungsmittel eine pulverförmige Stärke, unter dem Namen Arrowroot, aus Westindien einzuführen angefangen, welche aus den Wurzelknollen von *Maranta arundinacea* bereitet wird; sie scheint aber mit der Kartoffelstärke ganz identisch zu sein, womit sie auch wahrscheinlich verfälscht wird, wenn man es anders so nennen kann, dafs man die eine für die andere giebt. Auch hat man für besonders stärkehaltig den Salep gehalten, welcher aus den getrockneten Wurzeln der Orchiden besteht, diese enthalten aber wenig Stärke, sondern vorzüglich Pflanzenschleim. — Die Waizenstärke wurde eine Zeit lang in der ganzen cultivirten Welt zu dem höchst lächerlichen Zweck angewendet, in das Haar gestreut und darin mit animalischem Fett befestigt zu werden, was man Pudern nannte. Beim Waschen macht man die leinenen Kleidungsstücke mit einem Kleister von Waizenstärke steif, und bereitet das Garn zu Geweben damit zu; sie wird aufserdem sehr häufig in den Künsten gebraucht, und ein nicht unbedeutender Theil der Stärke wird entweder zu Gummi geröstet, oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker umgewandelt.

Digitized by Google

Gummi und Pflanzenschleim.

Diese Substanzen kommen im Pflanzenreich noch häufiger als die Stärke vor, denn es giebt fast keine einzige Pflanze, die nicht einen Bestandtheil enthält, der hierher gerechnet werden kann; aber bis jetzt bringt man auch unter diese generische Benennung eine Menge von Stoffen von wirklich ungleichen chemischen Eigenschaften, welche die beiden Hauptcharaktere mit einander gemein haben, mit kaltem Wasser dickflüssige oder schleimige Flüssigkeiten zu geben, und aus dieser Auflösung durch Alkohol gefällt oder coagulirt zu werden. Sie begreift gleichwohl hauptsächlich zwei bestimmt verschiedene Substanzen, die oft mit einander vorkommen und deshalb mit einander verwechselt worden sind. Die eine derselben nenne ich Gummi, und ihr Prototyp ist das arabische Gummi, oder dasjenige Gummi, welches von selbst aus *Acacia vera* ausfließt. Das andere nenne ich Pflanzenschleim, und der Prototyp davon ist der Theil vom Traganthgummi, welcher, nach Behandlung mit kaltem Wasser, in Gestalt einer aufgequollenen, schleimigen Substanz unaufgelöst bleibt. — Gummi ist in kaltem und kochendem Wasser auflöslich, und bildet eine Flüssigkeit, welche bei einem gewissen Grade von Concentration dickfließend und klebrig ist, und in diesem Zustande Mucilago genannt wird; es ist unauflöslich in Alkohol, es wird von basischen Bleisalzen gefällt, nicht aber von Galläpfelinfusion, und giebt, wenigstens meistens, Schleimsäure, wenn es mit Salpetersäure behandelt wird. — Der Pflanzenschleim ist sowohl in kaltem, als größtentheils auch in kochendem Wasser unauflöslich, worin er nur zu einem zähen, schleimigen Körper anschwillt, welcher auf Löschpapier oder anderen porösen Körpern sein Wasser verliert und sich zusammenzieht, gerade so, wie wir es schon bei der kleisterförmigen Stärke, oder bei der Gelée von Moosstärke gesehen haben. Er unterscheidet sich von den letzteren durch seine Unauflöslichkeit in kochendem Was-

Digitized by Google

ser und seine Eigenschaft, von Borax-Auflösung oder von Galläpfelinfusion nicht coagulirt zu werden.

A. Gummi kommt wahrscheinlich in allen Pflanzen vor. *a)* Es wird, als concentrirte Auflösung, in eigenen Röhren geführt bei verschiedenen Species von *Acacia*, *Prunus* u. a., und fliefst beim Bersten derselben aus, worauf es auf der Rinde zu klaren, gelben oder braungelben, tropfenförmig gebildeten Massen eintrocknet und erhärtet, nachdem es sich lange weich erhalten hat. *b)* Es wird aufserdem aus fast allen Pflanzenstoffen erhalten, nachdem sie mit Wasser extrahirt worden sind und diese Auflösung, nach dem Verdampfen bis zur dünnen Syrupsconsistenz, mit Alkohol vermischt wird, welcher das Gummi niederschlägt, wiewohl oft verunreinigt durch andere in Alkohol unauflösliche Pflanzenstoffe, vorzüglich äpfelsaure Kalkerde, welche hinsichtlich ihrer physischen Verhältnisse in vielen Fällen mit Gummi Aehnlichkeit hat. *c)* Verschiedene Pflanzen enthalten dasselbe in so grofser Menge, dafs ihre Infusion fast nur Gummi enthält, z. B. *Althea* und *Malva officinalis*, die Wurzel von *Symphitum officinale* u. a. *d)* Gummi wird durch Rösten oder freiwillige Zersetzung der Stärke, oder auch durch Kochen sowohl von Stärke, als auch von Sägespähnen mit verdünnter Schwefelsäure erzeugt.

Die meisten Versuche über die chemischen Eigenschaften des Gummi's sind mit dem Gummi von *Acacia vera* angestellt, was ich deshalb erinnern zu müssen glaube, weil es wohl möglich ist, dafs mehrere der für Gummi gehaltenen Pflanzenstoffe künftig nicht ganz mit dem über einstimmend gefunden werden möchten, was ich nun anführen werde.

Das Gummi erhält man niemals krystallisirt; es bildet gröfsere oder kleinere Klumpen, Körner oder erstarrte Tropfen, ist durchsichtig, klar, farblos und zuweilen gelblich oder braun, welche Farben jedoch fremde Einmischungen anzeigen; es hat glasigen Bruch, ist ohne Geschmack und Geruch, und sein spec. Gewicht ist zwischen 1,31 und 1,48. Es enthält kein eigentlich chemisch gebundenes

Digitized by Google

Wasser; wenn es sich aber aus einer allmählich eintrocknenden Auflösung bildet, so behält es, wenn es ganz trocken zu sein scheint, bis 17 Proc. Wasser, welches bei +100° im luftleeren Raum über Schwefelsäure entweicht.

Einer höheren Temperatur ausgesetzt, wird das Gummi mit denselben Erscheinungen und Producten wie die Pflanzenstoffe im Allgemeinen zersetzt, es giebt nämlich saures Wasser, brenzliches Oel, Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoffgas, und hinterläfst eine blasige Kohle.

Es wird langsam, aber vollkommen, in allen Verhältnissen von Wasser aufgelöst, und schneller von kochendem, als von kaltem. Die Auflösung ist schleimig, klebrig und ohne Geschmack und Geruch. Ihre Schleimigkeit verhindert fein vertheilte Stoffe sich daraus abzusetzen, weshalb man das Gummi zur Dinte braucht, worin es das galläpfelsaure Eisen suspendirt erhält. Löst man in der Auflösung ein Metallsalz, z. B. essigsaures Bleioxyd, auf, und fällt dieses durch Schwefelwasserstoffgas oder ein wasserstoffschwefliges Alkali, so setzt sich der Niederschlag ebenfalls nicht ab; auch verhindert diese Auflösung das Anschiefsen von Zucker und von leicht auflöslichen Salzen, wenn sie damit vermischt wird. Ungleiche Gummiarten ertheilen der Auflösung ungleiche Schleimigkeit, z. B. arabisches Gummi eine gröfsere, als ein gleiches Gewicht Kirschbaumgummi. Wird eine Gummi-Auflösung sich selbst überlassen, so wird sie nach und nach sauer. — Gummi wird nicht von Alkohol oder Aether aufgelöst; Alkohol schlägt es aus seiner Auflösung nieder, jedoch nicht vollständig; daher bleibt die gefällte Flüssigkeit lange unklar, wie Milch.

Von Säuren wird das Gummi nicht leichter aufgelöst als von Wasser; die concentrirten verändern seine Zusammensetzung. Wird Pulver von Gummi mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben, so vereinigen sie sich, und man erhält eine wenig gefärbte Masse, die nach 24 Stunden dunkler wird; mit Wasser verdünnt und die Säure mit Kreide gesättigt, bekommt man in der Auflösung ein Gummi von ganz gleicher Modification, wie das,

Digitized by Google

welches man durch gleiche Behandlung von Sägespähnen oder Lumpen mit Schwefelsäure erhält. Wird das Gemische von Gummi und Schwefelsäure erhitzt, so zersetzt sich das Gummi, es entwickelt sich schwefelichtsaures Gas, und beim Verdünnen fällt eine kohlige Substanz nieder, die bis 0,29 vom Gewicht des Gummi's beträgt. Durch Kochen von Gummi mit verdünnter Schwefelsäure, wird die Auflösung dunkel und setzt eine braune Substanz ab. Dabei soll auch, wie mit Stärke, Zucker gebildet werden. — Salpetersäure zersetzt das Gummi; gelinde mit einander erhitzt, entwickelt sich Stickstoffoxydgas, und beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich 0,14 bis 0,26 vom Gewicht des Gummi's Schleimsäure ab. Fortgesetzte Digestion erzeugt Aepfelsäure und Oxalsäure. — Versuche von Vauquelin scheinen darzuthun, dafs Chlorgas, in eine Auflösung von Gummi geleitet, Citronsäure bildet. Chlorgas, von Gummipulver absorbirt, giebt eine flüssige, braune Masse, die beim Verdünnen eine schwarzbraune Materie absetzt. Dieselbe Flüssigkeit wird durch Auflösung des Gummi's in rauchender Chlorwasserstoffsäure erhalten. Man erhält eine weiche, zusammenhängende, schwarze Masse, wenn man Gummipulver Chlorwasserstoffsäuregas absorbiren läfst. Schwefelsäure entbindet daraus Chlorwasserstoffsäure. Jod verändert das Gummi nicht.

Mit Salzbasen vereinigt sich das Gummi leicht. Wird eine concentrirte Auflösung von Gummi mit einer Auflösung von kaustischem Kali vermischt, so coagulirt sich die Masse zuerst durch Bildung einer chemischen Verbindung zwischen dem Gummi und dem Alkali, die sich nachher wieder auflöst. Wird die Auflösung dieser Verbindung mit überschüssigem kaustischen Kali mit Alkohol vermischt, so wird die Gummi-Verbindung mit dem Kali ausgeschieden, während das überschüssige Kalihydrat in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Sie bildet einen käseartigen Niederschlag, der sich nach dem Trocknen leicht pulvern und wieder in Wasser auflösen läfst. Die Verbindungen von Gummi mit den übrigen Alkalien und den

Digitized by Google

Erden sind in Wasser auflöslich, und können durch Alkohol niedergeschlagen werden. — Mit Bleioxyd verbindet sich das Gummi, wenn seine Auflösung mit dem geschlämmten Oxyd digerirt wird. Die Verbindung ist unauflöslich. Sie entsteht auch durch Vermischen einer Gummi-Auflösung mit basisch essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd, oder wenn man zu einer mit kaustischem Ammoniak vermischten Gummi-Auflösung salpetersaures Bleioxyd mit der Vorsicht setzt, daſs alle Reaction von Ammoniak verschwindet, aber nicht alles Gummi ausgefällt wird. Die Masse ist käseartig. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist sie weiſs und leicht zu pulvern. Die Verbindung von Bleioxyd mit arabischem Gummi besteht aus 61,75 Th. Gummi und 38,25 Th. Bleioxyd, und wenn man sie als die neutralste Verbindung des Gummi's mit einer Basis betrachtet, so ist die Sättigungscapacität des Gummi's, als elektronegativen Körpers, 4,45.

Die angewendeten Sorten von Gummi sind von zweierlei Art, natürliche und künstlich bereitete. Von den natürlichen haben wir:

a) Gummi arabicum von *Acacia vera* und *Acacia arabica*, und *Gummi Senegal* von *Acacia Senegal*, welche die oben beschriebene Gummiart ausmachen. Als charakteristisches Kennzeichen für *Gummi Acaciae* verdient sein Verhalten zum kieselsauren Kali (der Auflösung von Wasserglas) angeführt zu werden, welches dadurch gefällt wird, indem eine Verbindung von Gummi mit Kali aufgelöst bleibt, und eine Verbindung von Gummi mit Kali und Kieselsäure niederfällt. Durch diese Reaction entdeckt man selbst eine sehr geringe Menge in Wasser aufgelösten Gummi's.

Das Acacien-Gummi verbindet sich mit einigen Salzen. Wie die Stärke, wird es von Borax-Auflösung coagulirt, und dieses Coagulum wird von freier Säure oder bei Zusatz von weinsaurem Kali aufgelöst. Durch diese Coagulirung gleicht das Gummi der Stärke, unterscheidet sich aber wesentlich vom Pflanzenschleim, welcher dadurch nicht coagulirt. Es vereinigt sich ferner mit schwe-

Digitized by Google

felsaurem Eisenoxyd zu einem pomeranzengelben, in kaltem Wasser unauflöslichen Coagulum, welches sich in Essigsäure und überhaupt freien Säuren, so wie auch in der Lauge von kaustischem Kali auflöst. Mit Wasser gekocht, zieht dieses viel vom Gummi, und ein wenig vom Eisensalze aus, und läfst eine Verbindung von geringerem Gummi- und gröfserem Eisensalz-Gehalt zurück. Die Auflösung von 1 Th. Gummi in 1000 Th. Wassers giebt, nach der Vermischung mit schwefelsaurem Eisenoxyd, nach 24 Stunden einen gelben Niederschlag. Wird eine concentrirte Gummi-Auflösung mit Eisenchlorid (salzsaurem Eisenoxyd) vermischt, so entsteht eine braune, durchscheinende Gallert, welche in Wasser schwer auflöslich ist und beim Trocknen dunkelt. Eisenchlorid bis zum Verschwinden der Farbe verdünnt, wird durch zugesetztes Gummi gelb, und bildet nach einiger Zeit einen weifsen, in Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag. Diese Reactionen mit Eisenoxydsalzen treffen mit keinem anderen Gummi und nicht mit Pflanzenschleim ein. — Von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird eine Gummi-Auflösung ebenfalls gefällt; das anfangs Niedergeschlagene löst sich beim Umschütteln wieder auf, nachher aber wird der Niederschlag, besonders beim Verdünnen der Flüssigkeit, beständig.

Die Zusammensetzung von diesem Gummi ist von Gay-Lussac und Thénard, von de Saussure und von mir untersucht worden, und auch hier stimmen meine Versuche mit Gay-Lussac's und Thénard's überein, und weichen etwas von denen von Saussure ab. Das Gummi besteht aus:

	G. L. u. Th.	Mein Vers.	Atome.	Berechnetes Resultat.
Wasserstoff	6,93	6,374	24	6,395
Kohlenstoff	42,23	42,682	13	42,400
Sauerstoff	50,84	50,944	12	51,205

Nach diesem Resultat wiegt ein Atom Gummi Acaciae 2343,53, und wird von einer Quantität Basis gesättigt, deren Sauerstoff $\frac{1}{12}$ von dem des Gummi's ist. — Dafs

Digitized by Google

das Gummi kein chemisch gebundenes Wasser enthält, ist daraus klar, daſs 100 Th. Gummi, in Verbindung mit Bleioxyd, so wie 100 Th. im luftleeren Raum getrocknetes Gummipulver, beide beim Verbrennen 57,425 Th. Wasser und 154,25 Th. Kohlensäure geben.

De Saussure fand das Gummi zusammengesetzt aus 5,46 Th. Wasserstoff, 45,84 Th. Kohlenstoff, 48,26 Th. Sauerstoff und 0,44 Th. Stickstoff.

Mehrere Chemiker erwähnen einer Asche, als Bestandtheiles vom Gummi; dieſs ist nur fremde Einmengung. Das aus dem Niederschlage mit Bleioxyd abgeschiedene Gummi hinterläſst beim Verbrennen keine Asche.

b) Gummi Cerasorum, oder Kirschgummi, schwitzt im Sommer aus den Kirschen- und Pflaumen-Bäumen aus. Im Ansehen gleicht es dem arabischen Gummi, aber nicht im Verhalten. Beim Auflösen hinterläſst es sehr viel Pflanzenschleim unaufgelöst, und die Gummi-Auflösung ist nicht so schleimig, wie die von arabischem Gummi. Sie wird nicht vollständig von Alkohol gefällt, und erst nach 24 Stunden giebt sie mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen aus feinen Fäden bestehenden Niederschlag. Sie wird nicht von schwefelsaurem Eisenoxyd coagulirt, wiewohl sie bisweilen damit auf Galläpfelsäure reagirt; auch trübt sie nicht die Auflösung von kieselsaurem Kali oder von salpetersaurem Quecksilberoxydul; dagegen aber giebt sie mit Zinnchlorid (salzsaurem Zinnoxyd) ein Coagulum in Gestalt einer steifen Gallert. Weder dieses, noch das vorhergehende Gummi wird von Galläpfelinfusion gefällt.

Von den künstlich bereiteten haben wir:

a) Gummi von gerösteter Stärke. Wird Stärke geröstet, bis daſs sie grau zu werden anfängt, so löst sich $\frac{1}{6}$ davon mit gelber Farbe in Wasser auf, und wird sie bis zur gelbbraunen Farbe geröstet und bis sie zu rauchen anfängt, so löst sie sich vollkommen und mit brauner Farbe auf. Wird die Auflösung filtrirt und abgedampft, so erhält man ein rothgelbes Gummi, welches wie angebranntes Brod riecht, glasigen Bruch hat und sich leicht pulvern läſst. Alkohol zieht daraus eine kleine Menge

Menge brauner und brenzlicher Materie aus, durch welche das Gummi gefärbt war. Die mit ein wenig Schwefelsäure versetzte Auflösung dieses Gummi's in Wasser kann nicht durch Kochen in Zucker umgewandelt werden. Salpetersäure zersetzt dasselbe schön bei gewöhnlicher Temperatur in Oxalsäure, ohne gleichzeitige Bildung von Schleimsäure. Es wird, wie die Stärke, von Barytwasser, von salpetersaurem Quecksilberoxydul, von basisch essigsaurem Bleioxyd und von Galläpfelinfusion gefällt, und der letztgenannte Niederschlag ist in heifsem Wasser auflöslich. Es fällt nicht das kieselsaure Kali.

b) Gummi von der freiwilligen Zersetzung des Stärkekleisters. Dieses Gummi erhält man durch Ausziehung des zersetzten Kleisters (p. 304.) mit kaltem Wasser und Fällung der concentrirten Auflösung mit Alkohol. Dieses Gummi löst sich in allen Proportionen in Wasser auf, und wird weder von basisch essigsaurem Bleioxyd, noch von Galläpfelinfusion gefällt. Von Jod wird es nicht verändert, und von Barytwasser nur schwach getrübt. Mit Salpetersäure giebt es nicht Oxalsäure.

c) Gummi durch Behandlung von Leinen, Holz, Stärke oder arabischem Gummi mit Schwefelsäure. Dieses Gummi erhält man, wenn z. B. zu $8\frac{1}{2}$ concentrirter Schwefelsäure nach und nach, unter Umrühren, 6 Th. leinener Lumpen oder Sägespähne gefügt werden, mit der Vorsicht, dafs sich die Masse nicht erhitzt. Sie wird gut und lange umgerührt, bis dafs Alles einen gleichförmigen Brei bildet, den man 24 Stunden lang stehen läfst. Hierauf verdünnt man ihn, sättigt ihn mit dem kohlensauren Salz von Bleioxyd, Kalk oder Barytерde, filtrirt den Niederschlag ab und verdampft. Dieses Gummi enthält unterschwefelsaures Salz eingemengt. Aus Stärke oder arabischem Gummi erhält man es durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, die man nachher auf gleiche Weise wegnimmt, das Gummi enthält aber dann kein unterschwefelsaures Salz. Das erhaltene Gummi ist nach dem Trocknen blafsgelb, durchscheinend, von muschlichem, glänzendem Bruche, schmeckt

Digitized by Google

schleimig und ist geruchlos. In Wasser löst es sich leicht zu einer schleimigen Flüssigkeit auf, welche weniger bindend als die von arabischem Gummi ist. Es wird sowohl von Baryt-, als Kalk-Wasser, so wie auch von basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, und diese Niederschläge sind Verbindungen des Gummi's mit der angewandten Base. Es wird von Zinnchlorür gefällt, nicht aber von schwefelsaurem Eisenoxyd.

Das Gummi wird in der Heilkunde angewendet, wo man unter andern durch seine Schleimigkeit den natürlichen Schleim in der Luftröhre, dem Darmkanal und den Urinwegen ersetzen zu können glaubt. Man gebraucht es in der Färberei, in der Malerei, und es wird sehr viel angewendet, um verschiedenen feineren Geweben Glanz und Elasticität zu ertheilen. Da das arabische Gummi theurer ist, als das künstlich bereitete, so bedient man sich zum letztgenannten Zweck sehr häufig des künstlich bereiteten.

B. Pflanzenschleim. Diese Substanz ist von den Pharmaceuten, welche blofs ihre Schleimigkeit nach dem Befeuchten mit Wasser beachteten, lange mit Gummi verwechselt worden. Vauquelin lenkte zuerst die Aufmerksamkeit auf eine Substanz, welche beim Auflösen von Gummi Bassora in Wasser in aufgequollener, gallertartiger Gestalt zurückblieb, und welche er Bassorin nannte. Nachher wurde diese Substanz von Bucholz im Traganthgummi, von John im Kirschgummi, von Bostock im Leinsaamen, den Quittenkörnern, den Wurzeln mehrerer Hyacinthen, in der Althewurzel, in mehreren Fucusarten, und endlich von Caventou im Salep gefunden, und bekam davon die Namen Cerasin, Prunin, Traganthin.

Den Pflanzenschleim erhält man in der gröfsten Menge und am leichtesten aus dem Leinsaamen, indem man denselben mit kaltem oder kochendem Wasser behandelt und auspreſst. Man erhält ihn auch dadurch, dafs man Traganthgummi in dem 1000 bis 1200fachen Gewichte Wassers einweicht, und das Aufgelöste von der aufgequollenen schleimigen Masse abgiefst.

Digitized by Google

In dieser Gestalt ist er ein farbloser, mehr oder weniger durchscheinender Schleim, welcher durch grofse Verdünnung und Umrühren mit Wasser zuletzt so dünn erhalten werden kann, dafs er als zähe Flüssigkeit durch das Papier geht, indem jeder Tropfen einen Faden bildet, der sich wieder aufzieht. Er befindet sich in dieser Gestalt so auf dem Punkte zwischen Auflösung und blofser Aufquellung, dafs man es wohl Auflösung nennen könnte; läfst man aber den Schleim sich mit einer kleineren Quantität Wassers bilden, so sieht man, dafs es eine blofse Aufquellung ist, und in das Löschpapier, worauf man die Masse legt, zieht sich eine nicht schleimige Flüssigkeit ein. Nach dem Trocknen bildet er eine weifse oder gelbliche, durchscheinende, harte Masse, welche weder Geschmack, noch Geruch besitzt, und von Neuem in Wasser aufschwillt. Mehrere Arten Schleim geben bei der Destillation Ammoniak unter den Producten; es ist aber unbestimmt, ob es vom Schleim selbst, oder von fremden Einmengungen herrührt. Der Leinsaamenschleim giebt am meisten, und nächst diesem das Traganthgummi. Säuren, so wie kaustische Alkalien, lösen den Pflanzenschleim auf und zerstören seine Schleimigkeit; gelindes Kochen mit denselben soll gewisse Arten Schleim in eine, dem Gummi völlig gleiche Materie verwandeln.

Vom Pflanzenschleim kennen wir mehrere Varietäten:

a) Traganthgummi, welches von selbst aus einem Strauche, dem *Astragalus creticus* und *gummifer*, ausfliefst. Es bildet hellgelbe, undurchsichtige, wie aus einer kantigen Oeffnung herausgepreſste, und dann fest gewordene Massen, ist zähe und kann nicht zu Pulver gerieben werden. Es besteht dem gröfsten Theile nach aus Pflanzenschleim und enthält nur sehr wenig Gummi. In Wasser schwillt es zu einem mehrere hundert Mal gröfseren Volum auf, und wird durch Kochen zu einem leimenden Kleister. Mit viel Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht, wird es in eine Substanz verwandelt, die dem arabischen Gummi völlig ähnlich sein soll. Mit Salpetersäure giebt es Schleimsäure, Aepfelsäure, Oxalsäure

Digitized by Google

und oxalsaure Kalkerde. Es wird unbedeutend von neutralem essigsauren Bleioxyd, aber stark von dem basischen Salz, so wie auch von Zinnchlorür gefällt. Auch von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird es niedergeschlagen, und von Galläpfelinfusion etwas getrübt.

b) Gummi von Pflaumen, so wie vom Stamme von *Prunus avium*, besteht mehrentheils von $\frac{4}{5}$ bis $\frac{9}{10}$ aus Pflanzenschleim.

c) Leinsaamenschleim. Wird Leinsaamen in kaltes Wasser gelegt, so sieht man nach einer Weile den Saamen sich mit einer Lage von Schleim umgeben, die immer mehr zunimmt. Das überstehende Wasser wird mehr oder weniger schleimig. Wird das Gemenge gekocht und dann ausgepreſst, so bekommt man eine schleimige, graugelbe Masse, welche gerade so wie geriebene Kartoffeln riecht. Nach dem Eintrocknen giebt sie eine dunkle, in Wasser wieder aufschwellende Masse. 1 Th. Leinsaamen mit 16 Th. Wassers gekocht, giebt einen Schleim, der sich in Fäden ziehen läſst. Dieser Schleim wird von Alkohol, von sowohl neutralem als basischem essigsauren Bleioxyd und von Zinnchlorür coagulirt. Dagegen wirken weder Chlor, Jod, kieselsaures Kali, Borax, schwefelsaures Eisenoxyd, noch Galläpfelinfusion darauf. Mit Salpetersäure giebt er viel Schleimsäure.

d) Quittenschleim. Werden die Kerne von Quitten *(Pyrus cydonia)* in Wasser gelegt, so überziehen sie sich, wie der Leinsaamen, mit Schleim; aber dieser Schleim ist wasserklar, farblos, und 1 Th. Kerne machen 40 Th. Wassers zu einem, wie Eiweifs dicken Schleim. Derselbe wird von Säuren coagulirt; Alkohol fällt ihn in Flocken. Er wird etwas von essigsaurem Bleioxyd, Zinnchlorid, Goldchlorid, schwefelsaurem Eisenoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt, und von basisch essigsaurem Bleioxyd und von Zinnchlorür vollkommen coagulirt. Dagegen wird er nicht von kieselsaurem Kali oder von Galläpfelinfusion niedergeschlagen.

e) Salep nennt man die Wurzeln von mehreren *Orchis*-Arten *(mascula, moris, pyramidalis* u. a.), wel-

Digitized by Google

che von den Wurzelfasern gut gereinigt, in kaltem Wasser gewaschen, und dann 20 bis 30 Minuten lang in vielem Wasser gekocht werden, welches eine Substanz von unangenehmem Geschmack auszieht, worauf sie herausgenommen und getrocknet werden. Sie bilden harte, durchscheinende, längliche Knollen. Diese Wurzeln enthalten sehr wenig Gummi und Stärke, aber viel Pflanzenschleim. Durch anhaltendes Kochen lösen sich dieselben zu einem durchsichtigen Schleim auf, und, gepulvert und mit kaltem Wasser angerührt, verwandeln sie sich schon ohne Erhitzen zu einem solchen, schwellen auf und saugen grofse Mengen Wassers ein. Chlorwasserstoffsäure löst den Schleim zu einer dünnflüssigen Flüssigkeit auf. Salpetersäure verwandelt ihn in Oxalsäure.

f) Ringelblumenschleim, *Calendulin*, scheint sich am ersten der Klasse des Pflanzenschleims anzureihen, von der er sich gleichwohl durch seine Auflöslichkeit in Spiritus unterscheidet. Er ist von Geiger beschrieben worden. Man behandelt die Blumen und Blätter von *Calendula officinalis* mit Alkohol, dampft die Auflösung zur Dicke von Extract ab, behandelt dieses zuerst mit Aether, welcher eine grüne, wachsartige Materie auszieht, und hierauf mit Wasser. Dieses hinterläfst eine schleimige, aufgequollene, in kaltem und kochendem Wasser fast unauflösliche Substanz, die nach dem Trocknen gelblich, durchscheinend und spröde wird. Beim Benetzen mit Wasser quillt sie wieder zu Schleim auf. In unreinem Zustand, so wie er sich in der Pflanze findet, wird er von Wasser aufgelöst, aber beim Erkalten gelatinirt die Flüssigkeit. In verdünnten Säuren ist er unauflöslich; auflöslich in concentrirter Essigsäure. Von verdünnten kaustischen Alkalien, nicht aber von kohlensauren wird er aufgelöst; auch nicht von Kalkwasser. In wasserfreiem und in dem etwas wasserhaltigen Alkohol ist er leicht auflöslich. Aus ersterem setzt er sich als eine trockne Haut, und aus letzterem als Gallert ab. Von Galläpfeltinctur wird er nicht gefällt; in Aether und fetten, so wie flüchtigen Oelen ist er unauflöslich.

Digitized by Google

Der Pflanzenschleim wird wie das Gummi angewendet; sein Gebrauch in der Heilkunde ist gröſser, als der des Gummi's, und es ist wirklich auffallend, in welchem Grad der Pflanzenschleim den natürlichen thierischen Schleim auch in solchen Fällen ersetzen kann, wo der Pflanzenschleim zuvor die ganze Blutmasse passiren muſs, wie z. B. beim Catarrh des Blasenhalses. Leinsaamen und Quittenkörner werden am meisten angewendet. Salep wird am gewöhnlichsten, wie Moosstärke, als Nahrungsmittel für Abzehrende, benutzt. Das Traganthgummi wird auch in den Künsten zu gleichen Zwecken wie das Gummi gebraucht.

Zucker.

Der Zucker kommt weniger allgemein im Pflanzenreich, als die beiden vorher abgehandelten Stoffe vor, gehört aber dessen ungeachtet zu den allgemeineren Bestandtheilen desselben. Er findet sich in den Blüthen der meisten Pflanzen in einem eigenen kleinen Behälter, dem sogenannten Nectarium, und auſserdem auch in den Stengeln, Blättern, Wurzeln, der Rinde, den Früchten, und seltener in den reifen Saamen.

Im Pflanzenreich kommen viele Species von Zucker vor; und bei vielen Pflanzen, in denen man Zucker fand, hat man es unbestimmt gelassen, zu welcher Species die süſse Substanz gehörte. Das generische Kennzeichen für Zucker ist nur sein süſser Geschmack, weshalb man auch einige Substanzen hierher rechnet, die hinsichtlich ihrer chemischen Verhältnisse sehr von einander abweichen. Mit ziemlicher Sicherheit hat man unterschieden Rohrzucker, Syrup, Traubenzucker, Mannazucker, Schwammzucker und die süſse Substanz in der Süſsholzwurzel.

A. Rohrzucker, sowohl der krystallisirte, als der nicht krystallisirte oder Syrup, kommt in verschiedenen Pflanzen in so groſser Menge vor, daſs er aus denselben zum allgemeinen Verbrauche fabrikmäſsig gewonnen wird. Der gröſste Theil desselben wird in den beiden Indien aus einem angebauten Rohrgewächse, dem

Digitized by Google

Zuckerrohr, *Saccharum officinarum*, gewonnen. Man erhält ihn auch in Menge aus dem Zuckerahorn, *Acer saccharinum*, und einigen anderen *Acer*-Species, so wie aus den Runkelrüben, *Beta vulgaris, var. altissima.*

Ich will in der Kürze die merkwürdigsten Operationen durchgehen, vermittelst welcher der Zucker aus diesen Pflanzen gewonnen wird.

Zuckerbereitung aus dem Zuckerrohr. Das Zuckerrohr wächst in den in der Nähe der Linie gelegenen Theilen von Asien und Amerika, und macht da den Gegenstand grofser Anpflanzungen aus. — Wenn das Zukkerrohr reif geworden ist, wird es an der Wurzel abgeschnitten, und von den Blättern und Spitzen befreit; hierauf wird es ausgepreſst, indem man es zwischen eine Walze von Gufseisen aus 3 Cylindern bringt, wobei es zuerst durch die oberste und mittelste, und dann zwischen die mittelste und unterste kommt. Der Saft rinnt von den Walzen in ein darunter befindliches Gefäſs ab. — Alle süſse Pflanzensäfte haben eine grofse Neigung, von dem Augenblick an, wo sie mit der Luft in Berührung kommen, eine Art Zerstörungs-Prozeſs zu erleiden, welchen wir Wein-Gährung nennen, und wobei der Zucker in Alkohol verwandelt wird. Dieſs tritt um so schneller ein, je höher die Temperatur ist, und diese Veränderung gehört nicht dem Zucker selbst als solchem an, sondern entsteht, wenn sich in dem Safte Pflanzenleim oder vegetabilisches Eiweifs aufgelöst findet, durch dessen Einwirkung auf den Zucker diese Veränderung, schon nach Verlauf von 20 Minuten, in der unter den Walzen aufgefangenen Flüssigkeit ihren Anfang nimmt. Man eilt daher, so viel wie möglich, sie wegzunehmen; man vermischt sie mit Kalkhydrat in einem unbestimmten Verhältnisse, gewöhnlich 1 Th. Kalk auf 800 Th. Saft, und erwärmt sie bis zu $+60°$ in einem Kessel. Der Pflanzenleim oder das Eiweifs verbinden sich dann mit dem Kalk und schwimmen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, wo sie eine zusammenhängende Masse bilden, von welcher die darunter stehende Flüssigkeit abgezapft werden kann.

Digitized by Google

Diese wird dann, unter beständigem Abschäumen, eingekocht, bis sie gehörige Consistenz erlangt hat, worauf sie in ein flaches Reservoir ausgegossen wird, um darin zu erkalten, und aus diesem wird sie, noch ehe sie ganz kalt geworden ist, in Tonnen abgezapft, deren Boden mit mehreren, mit Zapfen verschlossenen Löchern versehen ist. Nach 24 Stunden wird sie stark mit Stäben umgerührt, um das Anschiefsen des Zuckers zu beschleunigen, was nach 6 Stunden vollendet ist. Man zieht dann die Zapfen aus und läfst das noch Flüssige abfliefsen, was durch neue Abdampfung noch mehr Zucker giebt. Der gut abgetropfte Zucker ist körnig, gelblich und etwas klebrig; man legt ihn zum Trocknen in die Sonne, packt ihn in Tonnen und verschickt ihn so in den Handel. Er wird nun *Muscovade* oder Rohzucker genannt. Der Syrup, welcher nicht weiter zum Krystallisiren gebracht werden kann, ist noch sehr süfs, aber schwarz und dickflüssig. Er wird *Melasse* genannt, und wird, nach vorhergegangener Gährung, zur Branntwein-Bereitung angewendet. In den Zuckerplantagen der französischen Colonien unterwirft man bisweilen den rohen Zucker einer Umkochung mit Kalkwasser und Krystallisation des eingekochten Syrups in sehr grofsen konischen Gefäfsen, die ein mit einem Zapfen verschlossenes Loch im Boden haben, durch welches das Unkrystallisirte abgezapft wird, worauf man den körnigen Zucker von dem braunen Syrup-Rückstand abspühlt, indem man den Zucker in dem breiteren, nach oben gewandten Ende des Kegels mit einer Schicht von feuchtem Thon bedeckt, welcher sein Wasser langsam durch die poröse Zuckermasse fliefsen läfst, die dadurch weifs wird. Dieser Rohzucker wird im Handel *Terris* (*Sucre terré*, von *terre*) genannt. Dieser Zucker ist jedoch noch nicht so gereinigt, wie der im Handel vorkommende Hutzucker, auf dessen Bereitung ich unten zurückkomme.

Ahornzucker wird in Nord-Amerika aus dem Safte von *Acer saccharinum* bereitet. Zu diesem Endzweck bohrt man im Frühling, zwischen der Mitte der Monate

Digitized by Google

März und Mai, ein Loch durch die Rinde des Baumes bis ein kleines Stück weit in das Holz selbst. In dieses Loch wird eine Röhre gebracht, unter deren äufsere Mündung man ein Gefäfs anbringt, das den auslaufenden Saft aufnimmt. Je höher hinauf das Loch gebohrt wird, um so zuckerhaltiger wird der Saft, aber um so mehr leidet auch der Baum dadurch. Von mittelgrofsen Bäumen erhält man in 24 Stunden ungefähr 48 Quart Saft; von alten Bäumen ist er süfser als von jungen, aber auch der Menge nach geringer. Nach einer Mittelzahl beträgt der Zuckergehalt 5 Proc. vom Gewichte des Saftes. Das Aufsammeln des Saftes dauert 5 bis 6 Wochen lang. Mehr als ein Loch darf nicht in den Baum gebohrt werden, wenn er nicht im folgenden Jahre ausgehen soll. Einige schreiben vor, ein Loch auf die südliche Seite zu bohren, und, wenn dieses aufhört Saft zu geben, eins auf die nördliche zu machen. Der aufgesammelte Saft darf nicht länger als 24 Stunden lang aufbewahrt werden, und wird dann so weit eingekocht, bis er die gehörige Consistenz erlangt hat, um durchaus zu gestehen. Er wird in Formen gegossen, worin er nach und nach zu einer braungelben Zuckermasse erstarrt. Der Ahornzucker wird, ohne vorhergegangene Umkochung, blofs im Lande consumirt, und kommt nicht in den allgemeinen Handel. Er kann indessen, wie der Zuckerrohrzucker, mit Hülfe von Kalk und Ochsenblut, zu Hutzucker gereinigt werden.

Runkelrübenzucker. Marggraf entdeckte, dafs man aus dem eingekochten Safte verschiedener Wurzeln, vorzüglich aus dem der Runkelrüben, einen krystallisirenden Zucker erhalten kann, wenn dieses Extract mit Alkohol behandelt wird, welcher die gummiartigen Bestandtheile unaufgelöst läfst. Achard machte den Versuch, diese Entdeckung von Marggraf im Grofsen anzuwenden, und wurde in dieser Unternehmung sehr bedeutend von der preufsischen Regierung unterstützt. Es glückte ihm bis zu einem gewissen Grade, er konnte aber mit dem Zucker von den Colonien nicht Preis halten. Während der Zeit, als Napoleon, durch das sogenannte Conti-

Digitized by Google

nentalsystem, dem gröfsten Theile von Europa die Zufuhr von England, sowohl von eigenen Industrie-Producten, als von Colonialwaaren, abschnitt, wurde der Colonial-Zucker so theuer, dafs der Runkelrübenzucker mit Gewinn bereitet und verkauft werden konnte, und die Prozesse wurden so verbessert, dafs der Runkelrübenzucker, auch nachdem wieder Zucker von den Colonien frei eingeführt werden darf, noch jetzt mit einigem Gewinn bereitet werden kann.

Die Hauptsache von den Operationen, durch welche der Zucker aus den Runkelrüben erhalten wird, besteht in Folgendem: Die reifen Runkelrüben werden zu Ende Octobers eingesammelt (ein zu langer Aufenthalt in der Erde soll den Zuckergehalt vermindern, und darin einen Gehalt von Salpeter erzeugen), von den Blättern befreit, gewaschen und zu Brei gequetscht, der stark ausgepreſst wird. Der ausgepreſste Saft hat eine gleiche Neigung zu gähren, wie der Saft aus dem Zuckerrohr, obgleich er ärmer an Zucker ist, und selten mehr als 2, höchstens 3 Proc. vom Gewichte der angewandten Wurzel Zucker enthält. Er wird deshalb auf ähnliche Weise behandelt, bis zu $+80°$ erhitzt, und dann auf jedes Litre (38,2 Dec. Cub. Zoll) mit $2\frac{1}{2}$ Gramm ungelöschtem Kalk, der mit 18 Gramm Wasser zu einer milchichten Flüssigkeit angemacht ist, vermischt. Das Gemische wird umgerührt, und wenn es bis zu $+100°$ gekommen ist, so wird das Feuer ausgelöscht und die Masse klären gelassen. Ein Theil schwimmt oben auf und wird abgeschäumt, ein anderer Theil sinkt zu Boden, und das Klare, welches zwischen beiden liegt, wird durch einen besondern, etwas über dem Boden des Kessels angebrachten Hahn abgelassen. Sowohl der Schaum, als das, was sich abgesetzt hat, wird abgetropft und gepreſst, und das Ablaufende zu dem zuvor Abgezapften gemischt. Die Flüssigkeit wird bei raschem Feuer eingekocht, bis sie 1,035 bis 1,04 spec. Gewicht hat. Dann wird in kleinen Portionen, unter fortgesetztem Kochen, nach und nach gut durchgebrannte Knochenkohle, zu 4 Proc. vom Gewichte des Saftes, zuge-

Digitized by Google

setzt. Mit dem Kochen wird fortgefahren, bis daſs die Flüssigkeit zu einem spec. Gewicht von 1,12 bis 1,13 concentrirt worden ist. Sie wird dann durch grobe Leinwand geseiht, deren Poren durch ein auf den Grund gelegtes eisernes Gewicht ausgespannt werden. Mehrere klären die Masse zuvor mit Ochsenblut, wodurch sie sich schneller durchseihen läſst. Das Einkochen darf nicht schnell geschehen, und die Pfannen müssen deshalb platt sein, und die Feuerung wird überall gleichförmig angebracht, so daſs die Flüssigkeit auf allen Stellen im Kochen ist. Ist die Masse hinreichend eingedampft, so wird sie in die sogenannte Kühlpfanne zum Abkühlen abgezapft, und wenn sie nur noch +40° hat, wird sie in groſse konische Thonformen gegossen, die zuvor mit Wasser befeuchtet worden sind, und die unten eine mit einem Pfropfe verschlossene Oeffnung haben; nach drei Tagen ist die Krystallisation vor sich gegangen, und nun läſst man den Syrup von dem in der Form zurückbleibenden Rohzucker ablaufen.

Der Rohzucker, sowohl der aus den Runkelrüben als der aus dem Zuckerrohr, durchläuft mehrere Reinigungs-Operationen, ehe er, unter den verschiedenen Namen: Bastre oder Stambaster, Lumpen-, Melis-, Raffinade- und Canarien-Zucker, in den Handel kommt. Der erstere von diesen ist eigentlich nichts anderes als Terriszucker, bei einer so hohen Temperatur in eine gufseiserne Form gestampft, daſs die Körner in eine harte und dichte, wie halbgeschmolzene Masse zusammengegangen sind. Der zweite, oder der Lumpenzucker, ist das Product von der ersten Umkochung des Rohzuckers, Melis von der zweiten, und Raffinade oder Canarien von erneuerten Umkochungen.

Wenige chemische Operationen sind so viel abgeändert worden, und so oft der Gegenstand versuchter Verbesserungen gewesen, als wie der Zuckerraffinerie-Prozeſs. Der gewöhnlichste und der am meisten angewendete ist, daſs man 2 Th. Zucker in 1 Th. gutem Kalkwasser zu einem Syrup auflöst, welchen man erhitzt, mit Ochsen-

Digitized by Google

blut klärt, noch heiſs durch ein wollenes Tuch seiht, und über Steinkohlenfeuer einkocht, bis die Temperatur der kochenden Masse bis zu +110° gestiegen ist, oder bis eine herausgenommene Probe zwischen dem Daumen und Zeigefinger sich in einen Faden ziehen läſst, welcher unten abgeht, sich biegt und sich wieder aufzieht. Das Feuer wird dann sogleich mit Wasser ausgelöscht, und die Flüssigkeit in eine Kühlpfanne abgezapft, aus welcher sie, nach der Abkühlung bis zu +40°, in Zuckerhutformen von inwendig glasirtem Töpfergut abgelassen wird, welche in ihrer nach unten gewendeten Spitze ein Loch haben, das mit einem Pfropf verschlossen wird. Diese Formen sind mit der Spitze über steinerne Gefäſse gestellt, welche nach dem Ausziehen des Pfropfens das nicht Krystallisirte aufnehmen. Nachdem die Masse in den Hutformen erkaltet ist, wird sie mit Stäben umgerührt, wodurch eine körnige Krystallisation bewirkt wird. Sobald der Zucker vollkommen fest geworden ist, wird der Pfropf ausgezogen und der Syrup abflieſsen gelassen. Um dann den Syrup wegzuschaffen; welcher noch durch die Capillar-Attraction der Zuckerkörner zurückgehalten wird, schabt man das nach oben gewendete breitere Ende des Hutes einen Zoll tief ab, und belegt ihn statt dessen eben so hoch mit gepulvertem reinen Zucker, worauf man diesen mit Thon bedeckt, der zuvor bis zu einer gewissen Consistenz mit Wasser angerührt worden ist. Dieses Wasser sickert allmählich aus dem Thon, löst den reinen Zucker auf und treibt den gefärbten Syrup mit derjenigen Langsamkeit aus, welche seine geringe Flüssigkeit erfordert. Diese Operation wird mit dem technischen Ausdruck Decken bezeichnet, und muſs, für die reinsten Zuckerarten, 3 bis 4 Mal wiederholt werden, ehe das unten Abflieſsende farblos wird. Nachdem der gefärbte Syrup abgeronnen ist, wird der Hut herausgenommen, und auf seiner Basis in eine Trockenstube gestellt, wo er von sehr heiſser Luft umgeben ist, die nach und nach das Wasser von der Zuckerauflösung, womit die Poren des Hutes erfüllt sind, wegnimmt.

Digitized by Google

Bei diesem Raffinirungsprozeſs wendet man das Kalkwasser an, damit es durch seine Vereinigung mit einem Theile des färbenden Extractivstoffes diesen unauflöslich macht; aber da sowohl dieser Niederschlag, als auch andere, dem rohen Zucker mit folgende, mechanisch eingemengte Unreinigkeiten, beim Durchseihen der Zuckerauflösung, die Poren des Seihtuches verstopfen, so setzt man Ochsenblut, Eiweiſs oder selbst Milch zu, welche, wenn sie in der Flüssigkeit gerinnen, die aufgeschwemmten Unreinigkeiten umschlieſsen, und dadurch die Verstopfung des Seihtuches verhindern. Eiweiſs und Milch sind zu theuer, man hält sich deshalb zum Ochsenblut; da aber auch dieses nicht immer verhältniſsmäſsig zum Behufe der Raffinirung erhalten werden kann, so wird es bisweilen angewendet, nachdem es schon durch's Aufbewahren in die scheuſslichste Fäulniſs übergegangen und voller Würmer ist. Dieſs hat zu vielen Versuchen Anlaſs gegeben, dieses schmutzige Reinigungsmittel zu entbehren. An einigen Orten hat man mit Vortheil die Anwendung von Gallertsäure aus der Rinde einer in Westindien wachsenden Species von *Ulmus* versucht, und welche nicht den Beigeschmack giebt, welchen der Zucker durch Anwendung der Rinde von *Ulmus campestris* bekommt. Wilson hat vorgeschrieben, auf 100 Pfund in Kalkwasser aufgelösten Zuckers $8\frac{1}{2}$ Loth schwefelsaures Zinkoxyd zuzumischen, das in der geringsten erforderlichen Menge kochendheiſsen Wassers aufgelöst ist, die Masse wohl umzurühren, und, wenn der Syrup sehr gefärbt ist, 5 Minuten hernach 2 Loth ungelöschten, in Hydrat verwandelten und mit wenig Wasser angerührten Kalk zuzusetzen. Die Kalkerde zersetzt das Zinksalz, das gelatinöse Zinkoxydhydrat vereinigt sich theils mit aufgelöstem Extractivstoff und schlägt ihn nieder, und theils umschlieſst es und sammelt Alles, was im Syrup unaufgelöst schwebt. Am besten von allen diesen Reinigungsmitteln ist indessen die Methode des Franzosen Constant, mit Knochenkohle zu reinigen, geglückt, und hat nun schon an mehreren Orten die alte Raffinirungsmethode verdrängt. Man löst den

Digitized by Google

Zucker auf die gewöhnliche Art in Kalkwasser mit Hülfe von Wärme auf. Wenn die Auflösung +65° heifs ist, wird fein gepulverte Knochenkohle, so wie sie bei den Salmiakfabriken oder durch trockne Destillation von Knochen gewonnen wird, bis zu 4 Proc. vom Gewichte des Zuckers zugesetzt; hierauf wird das Gemenge bis zum Kochen erhitzt, und damit eine Stunde lang angehalten, worauf die Flüssigkeit kochend durch Wolle geseiht wird. Sobald die durchgeseihte Flüssigkeit bis zu +40° erkaltet ist, wird sie, auf 1000 Pfund Zucker, mit dem, mit Wasser wohl zerrührten, Weifsen von 40 Eiern vermischt. Sie wird darauf bis zum Kochen erhitzt und das Feuer ausgelöscht. Das Eiweifs gerinnt, schwimmt oben auf und wird abgeschäumt, nachdem man die Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Stunden ruhig stehen gelassen hat, worauf der klare Syrup bis zur gehörigen Concentrations-Probe eingekocht wird. Durch diesen Prozefs wird ein vollkommen weifser Zukker gewonnen. Der ohne Kohle bereitete erscheint immer gelblich, wenn er neben diesen gehalten wird, ungeachtet man gewöhnlich zu dem ohne Kohle bereiteten Zucker etwas Indigo setzt, um ihm einen Stich in's Blaue zu geben *). Wendet man zur Reinigung des Zuckers Blutlaugenkohle statt Beinschwarz an, so braucht man nur $\frac{1}{20}$ so viel von ersterer als von letzterem.

Eine andere Schwierigkeit beim Raffinations-Prozefs ist, dafs die Temperatur, welche zu Ende des Kochens der Zuckerauflösung zur Verjagung des Wassers erfordert wird, so nahe an derjenigen liegt, wobei der Zucker in seiner Zusammensetzung verändert wird. Während des Einkochens erhöht sich der Kochpunkt allmählich bis zu +110°. Wenn der Syrup diesen Wärmegrad zum Kochpunkt hat, so ist er gerade fertig, um anzuschiefsen. Wird er im Mindesten länger gekocht, so steigt die Temperatur, es verändert sich die Zusammensetzung des Zuckers

*) Man hat Beispiele gehabt, dafs statt des Indigo's Smalte genommen worden ist; ein Betrug, der leicht entdeckt werden kann, weil die Smalte beim Auflösen des Zuckers unaufgelöst bleibt.

Digitized by Google

und man erhält mehr Syrup und weniger festen Zucker. Deswegen muſs man gegen diesen Punkt zu äuſserst aufmerksam sein, und das Feuer auslöschen, so wie er erreicht ist. Man kann deshalb zur Feuerung nur Steinkohlen gebrauchen, die in einem Augenblick mit Wasser ausgelöscht werden können. Um in diesem Falle nicht von der Aufmerksamkeit der Arbeiter abhängig zu sein, hat man mehrere Auswege versucht. Wilson leitet, in einem besonderen Reservoir erhitzten, Fischthran durch Röhren, welche in mehreren Richtungen mit Schlangenwindungen durch das die Zuckerauflösung enthaltende Gefäſs gehen. Der Fischthran nimmt, ohne sich zu zersetzen, eine weit höhere Temperatur an, als zum Kochen des Zuckers nöthig ist, und die Schnelligkeit seines Durchganges durch den Zucker, worauf die Temperatur dieses letzteren beruht, wird durch eine Pumpe bestimmt, die ihn wieder in die Erwärmungspfanne zurückführt. In dem Augenblicke, als die Bewegung der Pumpe aufhört, hört auch die Erwärmung auf. Howard macht den Apparat, worin der Zucker gekocht wird, luftleer, worauf die Verdampfung bei einer so gelinden Hitze, höchstens bei $+50°$, vor sich geht, daſs kein Zucker zersetzt werden kann. Diese Methoden sind mit Erfolg im Groſsen ausgeführt worden. Zu denselben kann man noch die von den Gebrüdern Derosne rechnen, nämlich den Zucker mit einem gleichen Gewicht Alkohol zu maceriren, welcher den Syrup auflöst und den reinen Zucker zurückläſst, von dem man die braune, unklare Flüssigkeit abtropfen läſst, und ihn dann auspreſst und trocknet. Diese Methode ist noch nicht im Groſsen ausgeführt worden, und es sind daher ihre ökonomischen Vortheile oder Nachtheile noch nicht ausgemittelt.

Der Theil vom Zucker, welcher nach der Krystallisation durch das geöffnete Ende der Hutform ausflieſst, wird Syrup genannt. Er enthält eine andere Varietät von Zucker, welcher nicht krystallisirbar ist, und der sich theils mit dem krystallisirenden im Zuckerrohre selbst findet, theils durch's Kochen gebildet wird. Der beim Ko-

Digitized by Google

chen zu Lumpenzucker erhaltene ist sehr concentrirt, dickflüssig, so daſs er in Fäden gezogen werden kann, von Farbe braun, in's Grüne schillernd, und enthält nur den flüssigen Zucker. Er macht unseren gewöhnlichen sogenannten braunen Syrup aus. Der Syrup, welchen man beim Umkochen von Lumpen- zu Melis-Zucker erhält, wird Zwischensyrup genannt, ist dünner, weniger süſs und enthält viel krystallisirenden Zucker. Der Syrup endlich, der bei der Bereitung von Raffinade gewonnen wird, wird Zuckersyrup oder Nalop genannt, und wird meist zu erneuten Einkochungen verwandt.

Der Rohrzucker zerfällt also in zwei Varietäten.

a) Krystallisirter oder Hutzucker, dessen Aussehen und äuſsere Eigenschaften allgemein bekannt sind. Als Hutzucker bildet er ein Aggregat von kleinen Krystallikörnern. Wird er bis zur vollen Sättigung in Wasser aufgelöst, und an einem warmen Orte langsam abdampfen gelassen, so schieſst er dabei in klaren, farblosen, geschoben vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung an. Diese Krystalle werden häufig im Groſsen aus noch nicht völlig reinem Zucker bereitet, und auf Bindfaden anschieſsen gelassen. Dadurch entstehen die stänglichen Zusammenhäufungen von gelben Krystallen, die man Kandiszucker nennt. Das spec. Gewicht des krystallisirten oder des Hutzuckers ist 1,6065. Im Dunkeln gestoſsen, phosphorescirt er. Durch Erhitzen bis zum anfangenden Schmelzen verliert er nichts an Gewicht, er enthält aber dessen ungeachtet chemisch gebundenes Wasser. Wird eine abgewogene Quantität Zucker in Wasser aufgelöst und mit dem 4fachen Gewichte fein geriebenen, wasserfreien Bleioxyds vermischt und eingetrocknet, so verbindet sich der Zucker mit dem Bleioxyd und läſst sein Wasser entweichen, so daſs von 100 Th. aufgelösten Zuckers nur 94,7 Th. mit Bleioxyd vereinigten Zuckers übrig bleiben. Dieses Wasser, welches also 5,3 Proc. vom Gewicht des Zuckers beträgt, enthält $\frac{1}{10}$ so viel Sauerstoff, als der Zucker, und der krystallisirte Zucker besteht aus einem Atom wasserfreiem Zucker und einem Atom

Atom Wasser. — Wird der Zucker gelinde erhitzt, so schmilzt er und gestehet nachher zu einer klaren, farblosen, durchsichtigen Masse; aber bei einer sehr unbedeutend über den Schmelzpunkt erhöhten Temperatur wird Gas daraus entwickelt und die Masse gelb oder braun gefärbt. Die theils farblosen, theils gelblichen Caramellen unserer Zuckerbäcker sind Producte einer solchen Schmelzung mit oder ohne Zersetzung. Bei der trocknen Destillation giebt der Zucker saures Wasser mit brenzlichem Oel, ein Gemenge aus 3 Th. Kohlenwasserstoffgas, Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas und 1 Th. Kohlensäuregas, und hinterläfst $\frac{1}{4}$ von seinem Gewicht Kohle, die in offener Luft ohne Rückstand verbrennt.

In Wasser löst sich der Zucker in allen Verhältnissen auf, und aus der kochendheifs gesättigten Auflösung schiefst er beim Erkalten, wie wir oben gesehen haben, körnig an, und kann nur durch Abdampfung in regelmäfsigen Krystallen erhalten werden. Er wird von Alkohol aufgelöst, und um so schwieriger, je wasserfreier dieser ist, und eine kochendheifs gesättigte Auflösung schiefst beim Erkalten in Krystallen an. 1 Th. Zucker löst sich in 80 Th. kochenden wasserfreien Alkohols auf, und schiefst daraus beim Erkalten fast wieder gänzlich an. Dagegen bedarf er von Spiritus, von 0,83 spec. Gewicht, nur 4 Th.; aber auch daraus schiefst der gröfste Theil wieder nach einiger Zeit an.

In der Luft ist der Zucker unveränderlich, auch in aufgelöster Form. Eine Auflösung von Zucker in reinem Wasser verändert sich nicht, wenn sie im Schatten steht und vor dem Hineinfallen fremder Stoffe verwahrt ist. Im Sonnenlicht erzeugt sich bisweilen Schimmel darauf; wird sie aber mit gewissen Pflanzen- oder Thier-Stoffen vermischt, so entsteht darin ein Zerstörungsprozefs, dessen ich beim Zuckerrohrsaft erwähnte, und den wir Weingährung nennen. Der Zucker wird dabei in Kohlensäure, die sich mit Aufbrausen entwickelt, und in Alkohol verwandelt, welcher in der Flüssigkeit bleibt. (Siehe weiter unten: Weingährung.) Vauquelin fand, dafs Zucker-

Digitized by Google

rohrsaft, der, nach Verkorkung der Flaschen, zur Zerstörung des Sauerstoffs der Luft über dem Safte bis zu +100° erhitzt worden war, sich auf der Reise von Martinique nach Frankreich in eine zähe, schleimige Masse verwandelt hatte, die kaum aus den Flaschen gebracht werden konnte. Dieser Pflanzenschleim hatte sich zum Theil aus der Flüssigkeit abgesetzt, war in Alkohol unauflöslich, gab mit Schwefelsäure keinen Traubenzucker, aber mit Salpetersäure Oxalsäure, ohne Schleimsäure. Ich erwähnte schon, dafs eine sehr concentrirte Auflösung von Zucker, wenn man sie lange kochend erhält, oder deren Temperatur über +110° steigt, auf die Art verändert wird, dafs ein Theil des Zuckers nicht mehr anschiefst. Dieser so veränderte ist

b) die zweite Varietät des Rohrzuckers, welche wir Syrup genannt haben, und der einige Chemiker den Namen Schleimzucker geben, welchen er nicht verdient, weil er intensiver süfs ist, als der feste Zucker. Er findet sich am reichlichsten in dem im Handel vorkommenden braunen Syrup; der meiste aber bleibt in der Melasse. Er kann durch vorsichtiges Abdampfen eingetrocknet und die trockne Masse geschmolzen werden. Er ist immer gefärbt, und es ist ungewifs, ob diefs von fremder Einmengung herrührt. Die geschmolzene Masse ist hart, durchscheinend und glasig im Bruch. An der Luft wird er feucht und verwandelt sich wieder in braunen Syrup, hat aber gewöhnlich etwas brenzlichen Geschmack. Er wird leicht von Alkohol aufgelöst, ohne daraus krystallisirt erhalten werden zu können. Er scheint oft von selbst in Gährung kommen zu können, diefs rührt aber dann von fremden Materien her, die dem braunen Syrup bei der Raffination, vorzüglich aus dem Ochsenblute, beigemengt wurden.

Ich mufs hierbei bemerken, dafs man nicht mit dieser Art von Zucker den nicht krystallisirenden Zucker verwechseln mufs, den man bisweilen bei Analysen von Pflanzen erhält, und dessen Anschiefsen durch Einmengung fremder Stoffe, z. B. Gummi, verhindert werden kann.

Digitized by Google

Der Rohrzucker wird durch die Einwirkung der Säuren verändert. Wird concentrirte Schwefelsäure zu Zucker gefügt, so färbt sich die Säure schwarz und setzt beim Verdünnen eine kohlige Materie ab. Wird die Säure mit Kreide gesättigt und der Gyps abgeseiht, so erhält man einen süfslich bitteren Rückstand, welcher nicht anschiefst, und der zugleich unterschwefelsaure Kalkerde enthält. Wird dagegen Rohrzucker in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und damit lange gekocht, so verwandelt er sich allmählich in Traubenzucker, oder dieselbe Zuckerart, welche sich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Stärke erzeugt. Mit Salpetersäure verwandelt er sich in Aepfelsäure und Oxalsäure, wie ich im ersten Theile bei der Bereitung dieser Säuren beschrieben habe. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird der Zucker wie von Schwefelsäure verändert, und läfst man Chlorgas oder Chlorwasserstoffgas von gepulvertem Zucker absorbiren, so entsteht eine flüssige, braune Masse, welche Chlorwasserstoffsäure enthält und an der Luft raucht. Chlor in eine Auflösung von Zucker geleitet, verwandelt denselben in Aepfelsäure und bildet Chlorwasserstoffsäure. Durch Oxalsäure oder Weinsäure, dem Zucker nur zu 3 Proc. von seinem Gewicht zugesetzt, hat er nach dem Abdampfen die Eigenschaft, zu krystallisiren, verloren, und bekommt sie auch nicht wieder, wenn die Säure durch kohlensaure Kalkerde oder kohlensaures Bleioxyd weggenommen wird.

Der Zucker verbindet sich mit Salzbasen. Wird Zucker zu einer Auflösung von Kalihydrat gemischt, so löst er sich auf, verliert seine Süfsigkeit und giebt nach dem Abdampfen eine Masse, die sich in Alkohol nicht auflöst, die aber, wenn das Kali genau mit Schwefelsäure neutralisirt wird, unzersetzten, durch Alkohol ausziehbaren Zucker hinterläfst. Wird feingeriebener, trockener Zukker über Quecksilber in Ammoniakgas gelassen, so lange als noch Gas absorbirt wird, so schrumpft er zusammen, wird zusammenhängend, dicht, weich, so dafs er mit dem Messer geschnitten werden kann, und riecht nach

Digitized by Google

Ammoniak. Völlig mit Gas gesättigt, besteht diese Verbindung aus 90,28 Th. Zucker, 4,72 Th. Ammoniak und 5,00 Th. Wasser, oder aus einem Atom Zucker, einem Atom Wasser und einem Atom Ammoniak *). In der Luft zersetzt sie sich, und das Ammoniak dunstet vollkommen mit Hinterlassung des Zuckers ab. Der Zucker löst die Hydrate der alkalischen Erden auf, und verbindet sich damit zu einer nicht krystallisirenden, kaum süfsen Masse, welche nach dem Abdampfen zähe wird, und zuletzt zu einer gelblichen, im Bruche muschlichen und gummiähnlichen Substanz erhärtet. Sie ist in Alkohol unauflöslich, und wird dadurch aus der Auflösung in Wasser niedergeschlagen. Nach Daniell's Versuchen kann Zucker sein halbes Gewicht Kalkerde auflösen. Daniell fand, dafs wenn diese Auflösung, in einigermafsen concentrirtem Zustande, einige Zeit lang stehen gelassen wird, die Kalkerde nach und nach kohlensauer wird, sich in kleinen rhomboëdrischen Krystallen absetzt, und die Masse sich in einen farblosen Kleister ohne Geschmack verwandelt, der beim Abdampfen eine feste, bräunliche, durchsichtige, gummiähnliche Masse giebt, die in Wasser wieder auflösbar ist, und aus dieser Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, Zinnchlorür und Alkohol gefällt wird **). Mit Bleioxyd giebt der Zucker zwei Verbindungen, von denen die eine auflöslich, die andere unauflöslich ist. Wird eine Auflösung von Zucker mit Bleioxyd digerirt, so löst sich das Oxyd auf, und man erhält eine gelbliche Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt, und nach dem Abdampfen eine nicht krystallisirende zähe Masse giebt, die an der Luft wieder feucht wird. Kocht man eine Zucker-

*) Das Atom des Ammoniaks $= NH^3$ angenommen.

**) Man hat gefunden, dafs die von Cruikshank angegebene Reduction des Zuckers zu Gummi, durch Phosphorcalcium, in derselben Art von Veränderung bestanden hat, welche die Kalkerde allein bewirkt. Vogel giebt jedoch an, dafs Phosphor, beim Ausschlufs der Luft, auf Kosten des Zuckers zu phosphorichter Säure oxydirt werde, und eine schwarze, klebrige Masse hinterlasse.

Digitized by Google

auflösung mit Bleioxyd im Ueberschufs und filtrirt die Auflösung kochendheifs, so setzt sie in dem verschlossenen Gefäfse nach 24 Stunden weifse, voluminöse Flocken ab. Dieselbe Verbindung erhält man in fester Form, wenn die Zuckerauflösung so lange in einem verschlossenen Gefäfse mit Bleioxyd digerirt wird, als dieses noch Zucker aufnimmt. Sie ist weifs, voluminös, leicht, ohne Geschmack, und sowohl in kaltem als kochendem Wasser unauflöslich. Um nicht zersetzt zu werden, mufs sie im luftleeren Raume getrocknet werden. Diese Verbindung brennt wie Zunder, wenn sie an einem Punkt angezündet wird, und hinterläfst Bleikugeln. Sie wird von Säuren, und selbst auch von neutralem essigsauren Bleioxyd aufgelöst, welches mit dem Bleioxyd ein basisches Salz bildet und den Zukker in Freiheit setzt. Mit Wasser vermischt, wodurch man Kohlensäure leitet, erhält man den Zucker wieder in Auflösung, und kohlensaures Bleioxyd bleibt unaufgelöst. Die Verbindung des Bleioxyds mit Zucker ist in Alkohol unlöslich. Sie besteht, nach Versuchen, aus 58,26 Th. Bleioxyd und 41,74 Th. Zucker, oder aus einem Atom Zucker und 2 Atomen Bleioxyd, was nach der Rechnung 57,65 Bleioxyd und 42,35 Zucker giebt.

Der Rohrzucker verbindet sich, so viel man bis jetzt weifs, mit keinem Salz; er verändert aber mehrere Metallsalze. Am merkwürdigsten ist seine Eigenschaft, sowohl kohlensaures als basisch essigsaures Kupferoxyd zu einer grünen Flüssigkeit aufzulösen, woraus das Kupferoxyd nicht von Alkali, wohl aber von Cyaneisenkalium und Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird. Ure behauptet, dafs aus der Auflösung von basisch essigsaurem Kupferoxyd das Kupfer von keinem Reagens gefällt werde. — Werden Auflösungen von Kupfersalzen mit Zucker gekocht, so wirkt dieser reducirend darauf. Aus schwefelsaurem Kupferoxyd wird metallisches Kupfer gefällt, in der Flüssigkeit bildet sich eine kleine Menge Oxydulsalz, und mit dem Metalle schlägt sich zugleich eine braune, in Ammoniak auflösliche Substanz nieder. Aus dem salpetersauren Salz wird nichts gefällt, aber es bildet sich

Digitized by Google

Oxydulsalz, und kaustisches Kali schlägt Oxydulhydrat mit gelber Farbe nieder. Aus essigsaurem Kupferoxyd wird beim Kochen sehr viel Oxydul niedergeschlagen, es wird Essigsäure frei, und die übrigbleibende Salzauflösung giebt nach dem Verdampfen ein nicht krystallisirendes Magma. Aus salpetersaurem Silberoxyd schlägt der Zukker im Kochen ein schwarzes Pulver von noch nicht ausgemittelter Zusammensetzung nieder. Aus Kupfer- und Quecksilberchlorid schlägt er Chlorür nieder, welches sich aus dem Kupfersalz erst beim Erkalten absetzt. Aus Chlorgold wird ein hellrothes, bald dunkelroth werdendes Pulver niedergeschlagen. Rose hat gezeigt, dafs wenn man Zucker zu einer Auflösung eines Eisenoxydsalzes mischt, das Eisenoxyd von Ammoniak nicht vollständig niedergeschlagen wird.

Die Zusammensetzung des Rohrzuckers ist von Gay-Lussac und Thénard, von Prout und von mir untersucht worden. Die Zusammensetzung des wasserfreien Zuckers ist nur von mir bestimmt, und wurde durch Verbrennung der in Wasser unauflöslichen und wasserfreien Verbindung mit Bleioxyd gefunden, wobei von 100 Th. wasserfreiem Zucker 57,5 bis 57,75 Th. Wasser und 162,5 bis 163 Th. Kohlensäure erhalten wurden. Diefs giebt folgende Resultate:

	Gefunden.	Atomgew.	Berechnet.
Kohlenstoff	44,99	12	44,779
Wasserstoff	6,41	21	6,402
Sauerstoff	48,60	10	48,819.

Ein Atom Zucker besteht dann aus $12C+21H+10O$, und wiegt 2048,36. Wenn sich 1 Atom Zucker mit einem Atom Basis vereinigt, so enthält der Zucker 10 Mal, und mit 2 Atomen Basis 5 Mal den Sauerstoff der Basis.

Der wasserhaltige krystallisirte Zucker, der aus einem Atom Zucker und einem Atom Wasser besteht, ist zusammengesetzt aus:

Digitized by Google

	Prout.	G. L. u. Th.	Meine Anal.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,99	42,47	42,225	12	42,450
Wasserstoff	6,66	6,90	6,600	23	6,645
Sauerstoff	53,35	50,63	51,175	11	50,905.

Die Anwendung des Rohrzuckers, sein täglicher Verbrauch, sind allgemein bekannt. In Europa scheint er bis zu den Kriegszügen Alexander des Grofsen unbekannt gewesen zu sein, war aber auch nachher noch eine Seltenheit und wurde blofs in der Arzneikunde gebraucht, bis er endlich von venetianischen Kaufleuten während der Kreuzzüge im südlichen Europa verbreitet wurde. Die Entdeckung von Amerika, und die Anlegung von Zuckerplantagen daselbst, machten ihn erst so allgemein, wie er jetzt ist. Aufser seinem angenehmen süfsen Geschmack besitzt er auch die Eigenschaft, organische Stoffe vor Fäulnifs zu bewahren. In der Pharmacie braucht man ihn zu Syrupen, welche gewöhnlich Pflanzensäfte und zuweilen auch Infusionen oder Decocte sind, in denen man so viel Zucker aufgelöst hat, dafs sie Consistenz erlangen, worauf sie sich lange unverändert aufbewahren lassen; zu Conserven, welche Gemische sind von, in einem Holzmörser zerstofsenen, frischen oder aufgeweichten Pflanzenstoffen mit gleichen Theilen, oder noch einmal so viel feingeriebenen Zuckers, die gut zusammengeknetet werden; zu Condita, welche aus Pflanzentheilen bestehen, die man, nach dem Kochen bis zum Weichwerden, in Syrup gelegt hat, und die sich so weich erhalten, ohne zu verderben. — In neuerer Zeit hat man den Zucker allgemeiner zur Bewahrung von Fleisch anzuwenden angefangen, indem er, in weit geringerer Menge angewendet, als von Kochsalz nöthig ist, die Fäulnifs verhindert, ohne die Nahrhaftigkeit oder Schmackhaftigkeit des Fleisches zu vermindern. Auch bei Fischen hat man die fäulnifswidrige Kraft des Zuckers eben so wirksam gefunden, nachdem man zu diesem Endzweck das Innere der aufgeschnittenen Fische mit Pulver von Rohrzucker bestreut hat. — Der Zucker für sich ist nährend und besonders für Bejahrte passend.

Digitized by Google

Indessen würde er gewifs nicht allein zum Unterhalt des Körpers hinreichen können, da er unter seinen Bestandtheilen keinen Stickstoff enthält. Magendie fütterte Hunde mit Zucker, ohne ihnen etwas anderes zu fressen zu geben; sie magerten ab, bekamen Geschwüre auf den Augen und starben.

B. Traubenzucker. Dieser Zucker hat seinen Namen von den Weintrauben, worin er in so bedeutender Menge enthalten ist, dafs er daraus im Grofsen gewonnen werden kann. Er macht die zuckerartigen Körner in den getrockneten Trauben (Rosinen) und den mehlartigen Ueberzug auf den getrockneten Feigen aus; er findet sich im Honig, und er kann künstlich hervorgebracht werden durch Behandlung von Stärke, Gummi, Rohrzukker, Sägespähnen, leinenen Lumpen u. dergl. mit Schwefelsäure.

Während des Continentalsystems von Napoleon wurde ein grofser Preis auf die Entdeckung eines in hinlänglicher Menge zu habenden Ersatzmittels für den Zukker von den Colonien ausgesetzt. Bei den, sowohl durch den Mangel an Zucker, als durch die bedeutende Belohnung veranlafsten Bemühungen, wurden zwei Wege entdeckt, Zucker für einen niedrigeren Preis zu erhalten, und beide lieferten dieselbe Zuckerart, die man damals noch nicht mit Sicherheit von dem Rohrzucker unterschied, wiewohl schon Lowitz auf das Dasein mehrerer ungleichen Zuckerarten aufmerksam machte. Proust zeigte, dafs man aus dem Safte völlig reifer Weintrauben, durch ganz einfache Bereitungsmethoden, Zucker in solcher Quantität gewinnen könne, dafs er zum Bedarf des ganzen südlichen Europa's hinreichte; der grofse Preis wurde ihm zuerkannt, mit dem Vorbehalt, dafs er eine Fabrikanstalt im Grofsen anlegen solle; aber er willigte in diesen Vorbehalt nicht ein, und so bekam er nicht die ausgesetzte Belohnung. Einige Jahre später wurde von Kirchhoff in Petersburg entdeckt, dafs man durch Kochen von Stärke mit verdünnten Säuren Zucker erzeugen könne, welche Entdeckung von der russischen Regierung belohnt wurde.

Digitized by Google

Die Zuckerbereitung aus Trauben ist eine sehr einfache Operation. Der ausgepreſste Saft der Trauben enthält in guten Jahren 30 bis 40 Proc. feste Stoffe, von denen der Zucker den gröſsten Theil ausmacht, und nur der geringere aus Eiweifs, zweifach weinsaurem Kali, Gummi und Extractivstoff besteht. Er reagirt auf freie Säure, die erst durch Zusatz von feingestoſsenem Kalkstein (Kreide sinkt schwieriger) gesättigt werden muſs; nach dem Sättigen wird der klar gewordene Saft abgezapft, mit Eiweifs vermischt, aufgekocht und abgeschäumt, und, wenn er kochendheifs ein spec. Gewicht von 1,32 hat, erkalten gelassen. Nach einigen Tagen schieſst er in einer körnigen Masse an, die man abtropfen läſst und auspreſst. Die abgelaufene Flüssigkeit liefert bei erneuertem Einkochen noch mehr Zucker. Der Traubensaft enthält auf 3 Th. krystallisirenden Zucker 1 Th. Syrup, der nicht zum Anschieſsen zu bringen ist. Der ausgepreſste Zucker wird, um ihn weifs zu bekommen, noch einmal mit Kohle umgekocht.

Zuckerbereitung durch Behandlung von Pflanzenstoffen mit Schwefelsäure. *a)* Aus Stärke. Wasser wird mit Schwefelsäure vermischt, und in diesem sauren Wasser $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Stärke von Waizen, Kartoffeln u. dergl. aufgelöst, und, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, so lange gekocht, bis dafs eine herausgenommene Probe, mit ihrem doppelten Volum Alkohol vermischt, nicht mehr gefällt wird. — Die zu dieser Operation erforderliche Zeit hängt von der Menge der Säure ab; mit 1 Proc. vom Gewicht des Wassers Schwefelsäure sind 36 bis 40 Stunden nöthig, mit $2\frac{1}{2}$ Procent 20 Stunden, mit 10 Proc. 7 bis 8 Stunden. Das letztere Verhältnifs scheint das ökonomischte zu sein, wenn man die Bereitung nicht sehr im Groſsen vornimmt, in welchem Falle 1 Proc. Säure und längeres Kochen vortheilhafter ist. — Das Kochen kann in Kupfergefäſsen geschehen; am besten aber geschieht es in einem offenen Holzgefäſse, in welches man durch ein hölzernes oder gläsernes Rohr Wasserdämpfe leitet. — Wenn Alkohol aus einer

Digitized by Google

herausgenommenen Probe nichts mehr niederschlägt, so wird das Feuer weggenommen und die freie Säure mit gepulvertem Kalkstein gesättigt; die Masse wird hierauf geseiht, die durchgelaufene Flüssigkeit zum dünnen Syrup eingekocht und dann anschiefsen gelassen. Nach 3 Tagen ist sie gewöhnlich durchaus zu einer gelben, körnig-krystallinischen Masse erstarrt, die keine Mutterlauge mehr enthält. Wird die Flüssigkeit, vor dem Einkochen zu Syrup, mit 3 bis 4 Proc. vom Gewicht der Stärke Knochenkohle behandelt, so erhält man den angeschossenen Zucker schneeweifs. Durch Pulvern der gelben körnigen Masse bekommt der Zucker zwar auch ein weifses Ansehen, aber die Farbe seiner Auflösung bleibt doch braungelb.

Bei dieser Operation wird nichts aus der Luft absorbirt und nichts aus der Flüssigkeit in Gasgestalt entwikkelt; sie geht gleich gut in verschlossenen und in offenen Gefäfsen vor sich, die Säure wird nicht zersetzt, und sättigt ganz dieselbe Quantität Basis nachher, wie vor der Bildung des Zuckers. Die Stärke ist demnach das Einzige, was hierbei in seiner Zusammensetzung verändert wird. Sie verwandelt sich, wie wir schon (p. 321.) gesehen haben, in Gummi und nachher in Zucker. Die Einmengung von Kleber verhindert die Zuckerbildung; man erhält deswegen keinen Zucker aus Mehl, wenn es auf dieselbe Art mit Schwefelsäure behandelt wird. Auch soll man keinen Zucker aus Kartoffeln bekommen, wenn man sie mit der Säure kocht. Die Natur der Säure ist ebenfalls ziemlich gleichgültig, denn sehr verdünnte Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure bewirken dieselbe Veränderung. Nach Kirchhoff sollen Phosphorsäure, Weinsäure und Essigsäure dabei unwirksam sein, was jedoch wahrscheinlich entweder von zu geringem Grad der Concentration, oder von zu kurzer Einwirkung herrührte. Welcher Austausch der Bestandtheile bei diesen Veränderungen der Stärke statt findet, ist unbekannt, möchte aber durch die Analyse des Gummi's und des Zuckers, die hier nach einander erzeugt werden, leicht

Digitized by Google

ausgemittelt werden können. De Saussure, welcher mit vieler Aufmerksamkeit diese Erscheinungen verfolgt hat, giebt an, dafs 10 Th. Stärke 11 Th. Zucker hervorbringen, woraus demnach zu folgen scheint, dafs die Bestandtheile des Wassers mit in die Zusammensetzung des neuen Zuckers eingegangen sind. De Saussure dachte sich denselben als eine Verbindung von Stärke mit Krystallwasser. Dieſs ist jedoch wahrscheinlich nicht die richtige Ansicht, da die Krystalle von diesem Zucker bestehen können aus Zucker mit Krystallwasser, ersterer entstanden aus den Bestandtheilen der Stärke, und letzteres aufgenommen einem Theile nach aus diesen, und einem anderen Theile nach aus dem bei der Operation angewendeten Wasser.

Ich habe schon oben angeführt, dafs Stärkekleister von selbst in Zucker übergeht, und dafs sowohl arabisches Gummi als gewöhnlicher Zucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker umgewandelt werden.

b) Zuckerbereitung aus Holz. Braconnot hat entdeckt, dafs mehrere Pflanzenstoffe, welche zu dem mit dem gemeinschaftlichen Namen Holz bezeichneten Genus gehören, wie z. B. Sägespähne, Stroh, Lumpen von Leinwand, gepulverte Rinde, die Eigenschaft mit einander gemein haben, ebenfalls zuerst in Gummi und nachher in Traubenzucker umgewandelt zu werden. Aber es ist hierbei nothwendig, diese Stoffe mit concentrirter Schwefelsäure zu vermischen und sie damit stehen zu lassen. Da bei bildet sich nun zuerst Gummi, und die Schwefelsäure erleidet dabei, wenigstens einem Theile nach, eine solche Zersetzung, dafs sich Unterschwefelsäure erzeugt, ohne gleichzeitige Entwickelung von Kohlensäuregas oder sonst einem anderen Gase; wird hierauf die Masse mit Wasser verdünnt und gekocht, so entsteht Zucker. Braconnot giebt folgende Vorschrift zur Bereitung von Zucker aus Leinen: Man zerschneidet ganz fein 12 Th. leinene Lumpen und vermischt sie in einer Reibschaale unter fleifsigem Umrühren mit 17 Th. concentrirter Schwefelsäure, die man nach und nach in kleinen Antheilen zusetzt,

Digitized by Google

damit sich das Gemische nicht erhitzt. Nach Verlauf ¼ Stunde, nachdem die letzte Säure zugesetzt ist, hat man eine homogene, zähe, wenig gefärbte Masse, die man mit Wasser verdünnt und dann 10 Stunden lang kocht, worauf man die Säure mit kohlensaurem Kalk sättigt; die Flüssigkeit wird abgeseiht und zum dünnen Syrup abgedampft, woraus der Zucker nach einigen Tagen in einer körnigen Masse anschießt, die man gut auspreßt, wieder auflöst, mit Kohlenpulver kocht und abdampft, worauf man einen ganz reinen und farblosen Zucker erhält.

c) Traubenzucker aus Honig. Der Honig ist eine, von den Bienen aus den Blumen gesammelte, concentrirte Auflösung von Zucker. Die Flüssigkeit aus den Honigbehältern der Blumen wird von den Bienen verschluckt, und von ihren Organen theils in Honig, theils in Wachs verwandelt; der für den Bedarf des Körpers überschüssige Theil von verschlucktem Zucker wird von der Biene wieder abgegeben, und in den leeren Räumen der Honigkuchen in Gestalt eines gelben Syrups angesammelt, dessen Geschmack und Geruch, je nach den verschiedenen Blumen, woraus er gesammelt wurde, etwas veränderlich ist, welcher aber die allgemeinen Charaktere hat, daß er gelblich, halbflüssig ist und eine, dem Honig eigenthümliche Süßigkeit besitzt. Der Honig enthält zwei Arten von Zucker, von welchen der eine körnig krystallisirt, und, nach Allem, was man bis jetzt zu vermuthen Ursache hat, mit dem Traubenzucker identisch ist. Der andere dagegen kann nicht krystallisiren, und ist sehr nahe verwandt mit dem braunen Syrup aus dem Zuckerrohr, mit dem er aber noch nicht so genau verglichen worden ist, daß sich mit Gewißheit entscheiden ließe, ob sie gleiche oder verschiedene Species von nicht krystallisirendem Zucker seien. Außerdem enthält der Honig einen gelben Farbstoff, bisweilen etwas Mannazukker, Wachs und eine in Alkohol unauflösliche, gummiartige Substanz. Man trennt diese beiden Zuckerarten mittelst des Alkohols von einander, welcher in der Kälte wenig vom krystallisirten Zucker auflöst, aber den nicht

Digitized by Google

krystallisirenden aufnimmt. Man wäscht den unaufgelöst gebliebenen mit Alkohol aus, preſst ihn, löst ihn in Wasser, behandelt ihn mit Knochenkohle und Eiweiſs, und erhält ihn dann nach dem Abdampfen in einer körnig-krystallinischen Masse. Aber diese Zerlegung des Honigs hat keinen ökonomischen Vortheil; ich habe sie bloſs als eine Probe angeführt, wie man den im Honig enthaltenen Traubenzucker abscheiden und untersuchen kann.

Der Traubenzucker schieſst aus einem, nicht allzuweit abgedampften, Syrup sehr langsam an, und dann doch immer so unregelmäſsig, daſs sich seine Krystallform nicht leicht bestimmen läſst. So viel hat man bis jetzt mit Sicherheit gefunden, daſs sie von der des Rohrzuckers verschieden ist. Er bildet gewöhnlich kleine, warzenförmige oder halbkugelförmige, aus feinen Nadeln, seltener aus sich durchkreuzenden Blättern zusammengesetzte, und vorstehende Theile von Rhomben zeigende Massen. De Saussure fand den durch freiwillige Zersetzung der Stärke erzeugten Zucker in kleinen quadratischen Tafeln oder Cuben angeschossen. Wird pulverförmiger Traubenzucker auf die Zunge gebracht, so schmeckt er zugleich stechend und mehlig, und nachher, wenn er sich aufzulösen anfängt, schwach süſs und zugleich etwas schleimig. Es ist davon $2\frac{1}{4}$ Mal so viel nöthig, um einem gewissen Volum Wassers dieselbe Süſsigkeit, wie von Rohrzucker, zu ertheilen. Dieser Zucker enthält viel mehr Wasser, als der Rohrzucker. Er schmilzt bei $+100°$ oder etwas darüber, und verliert dabei bis zu 8 Proc. an Gewicht. Der geschmolzene bildet eine gelbliche, durchsichtige Masse, die zuerst Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und flüssig wird, und hierauf zu einer körnigen Krystallisation erstarrt. Bei der Destillation liefert er dieselben Producte, wie der Rohrzucker.

Der Traubenzucker ist in Wasser schwerer auflöslich, als der Rohrzucker. Er bedarf das $1\frac{1}{2}$fache seines Gewichts kalten Wassers, und bleibt, selbst beim Umrühren, lange darin liegen, ohne sich aufzulösen. Dieser Umstand macht, daſs man diesen Zucker nicht mit Vor-

Digitized by Google

theil als Streuzucker gebrauchen kann. In kochendheifsem Wasser löst er sich etwas schneller und in allen Verhältnissen auf; aber der Syrup bekommt nicht dieselbe Consistenz, wie von Rohrzucker, und läfst sich nicht in Fäden ziehen. Die Auflösung schmeckt süfser, als der Zucker selbst, und die beste Form, in welcher dieser Zucker zu ökonomischem Behufe angewendet werden kann, ist als Syrup, der hinlänglich dünn ist, um nicht anzuschiefsen. Eine Auflösung dieses Zuckers in Wasser verändert sich nicht für sich, aber mit Hefe versetzt, geht sie in eine lang anhaltende Weingährung über. Der Traubenzucker ist in Alkohol viel schwerer auflöslich, als der Rohrzucker. Aus der kochendheifs gesättigten Auflösung schiefst er beim Erkalten in unregelmäfsigen Krystallen an.

Von concentrirten Säuren wird er in seiner Zusammensetzung, wie die Pflanzenstoffe im Allgemeinen, zerstört. Von Salpetersäure wird er in Aepfelsäure und Oxalsäure umgewandelt.

Der Traubenzucker hat zu Salzbasen eine schwächere Verwandtschaft, als der Rohrzucker. Er vereinigt sich indessen mit denselben, und schmeckt dann bitter und schwach alkalisch; wird aber ein Ueberschufs der Base zugesetzt und das Gemische auch nur bis zu $+60°$ bis $70°$ erwärmt, so wird die Zuckerauflösung braun und riecht wie angebrannter Zucker. Man hat angegeben, dafs dieser Zucker von Kalkwasser braun werde; aber diefs ist unrichtig. Man kann mit demselben so viel Kalkerde vereinigen, dafs alle Süfsigkeit verschwindet, und die Auflösung bei gelinder Wärme bis zur dünnen Syrupsconsistenz abdampfen. Die Verbindung erhält sich weich, klebt an den Fingern, und löst sich in Alkohol auf. Im Kochen wird sie braun und setzt kohlensaure Kalkerde ab. Setzt man Kalkerdehydrat in gröfserer Menge zu, so verwandelt es sich in eine schleimige Masse, die sich allmählich zu einer basischen Verbindung auflöst, und dann von Alkohol in weifsen, käseartigen Flocken gefällt wird. Mit Alkohol gewaschen, bildet sie eine weifse Masse, die

Digitized by Google

aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und durchscheinend wird. Beim Trocknen wird sie leicht braun. Sie enthält, nach völligem Austrocknen, 24,26 Proc. Kalkerde und 75,74 Proc. Zucker und chemisch gebundenes Wasser. Wird die Verbindung des Zuckers mit Kalkerde durch Kohlensäuregas zersetzt, so erhält man den Zucker unverändert wieder. Mit Bleioxyd verbindet sich der Traubenzucker schwieriger; eine Portion Bleioxyd löst sich sogleich auf, aber die basische Verbindung bildet sich äufserst schwierig, und sie läfst sich nicht bis zum Kochen erhitzen, ohne braun zu werden und angebrannt zu riechen. Bei einem Versuche, den Wassergehalt dieses Zuckers mittelst der Verbindung mit Bleioxyd zu bestimmen, verlor er 11,14 Proc., wurde aber dabei beim Eintrocknen deutlich braun, und roch wie gebrannter Zucker, ungeachtet die Temperatur nie über $+60°$ ging.

Dieser Zucker verbindet sich mitunter mit Salzen. Callaud fand, dafs wenn man in einer gesättigten Kochsalz-Auflösung bis fast zur Sättigung Traubenzucker auflöst, beim freiwilligen Abdampfen das Salz in Dodecaëdern anschiefst. Diese Krystalle enthalten $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Kochsalz und 7 Proc. Krystallwasser, welches beim Trocknen in der Wärme entweicht. In Wasser sind sie leicht auflöslich, und auch auflöslich in wasserfreiem Alkohol. Auf glühende Kohlen gelegt, erweichen sie und blähen sich auf. Basisch essigsaures Kupferoxyd wird in Menge vom Traubenzucker aufgelöst. Die Auflösung ist grün, und setzt, nach dem Filtriren stehen gelassen, ein rothes Pulver ab, welches nach dem Auswaschen seine Farbe behält, ohne sich höher zu oxydiren. Es ist eine Verbindung von Kupferoxydul mit einem nicht sauren Stoff, der sich durch Schwefelwasserstoffgas abscheiden läfst. Durch Kochen bildet sich mehr davon. Die Auflösung des Kupferoxydsalses im Traubenzucker wird nicht von Alkohol gefällt. Dieser Zucker löst nicht das kohlensaure Kupferoxyd auf.

Die Zusammensetzung dieses Zuckers ist von de Saussure untersucht worden; er fand ihn zusammengesetzt aus:

Digitized by Google

	Zucker v. Trauben,	v. Stärke.
Kohlenstoff	36,71	37,29
Wasserstoff	6,78	6,84
Sauerstoff	56,51	55,87.

Aus diesem analytischen Versuch läfst sich noch kein wissenschaftliches Resultat ableiten, weil unter die elementaren Bestandtheile des Zuckers noch eine unbekannte Quantität Wassers mit eingerechnet ist; auf jeden Fall sieht man daraus, dafs seine Zusammensetzung von der des Rohrzuckers verschieden sein mufs, und dafs der Traubenzucker bedeutend weniger Wasserstoff enthalten mufs. Zwischen den beiden angeführten Resultaten ist ein Unterschied von ungefähr $\frac{1}{10}$ Proc., was der eine mehr an Kohlenstoff und weniger an Sauerstoff enthält, was wohl ein Beobachtungsfehler ist. Man kann erwarten, dafs die Zusammensetzungs-Formel des Traubenzuckers einfacher sei, als die des Rohrzuckers, weil dieser Zucker das letzte Verwandlungs-Stadium ist, zu welchem mehrere Pflanzenstoffe durch Einwirkung nicht oxydirender Säuren gebracht werden.

Man hat den Traubenzucker in der Haushaltung anzuwenden versucht, aber bis jetzt scheinen seine Vortheile die Ungelegenheiten nicht aufzuwiegen. Zu seinen Vortheilen gehört, dafs er von dem Landwirth aus Substanzen producirt werden kann, die ihm seine Aecker liefern, und zwar durch einen Prozefs, der nicht einmal so künstlich ist, wie der des Bierbrauens oder Branntweinbrennens, und dafs folglich ein Artikel, für welchen das Land an Indien und überhaupt an den Handel anderer Länder grofse Summen giebt, von den Consumenten selbst bereitet werden kann. Aber zu seinen Ungelegenheiten gehört, dafs dieser Zucker eine so geringe Süfsigkeit hat und so schwer auflöslich ist; süfst man mit seinem Syrup, so mufs so viel zugesetzt werden, dafs das süfs gemachte ganz bemerklich verdünnt wird, und süfst man mit dem Pulver, so ist zur Auflösung oft $\frac{1}{4}$ Stunde und darüber nothwendig. Indessen sind diese Unvortheilhaftigkeiten nicht

nicht so ganz unüberwindlich, dafs nicht die Bereitung und der Gebrauch dieses Zuckers bei dem weniger bemittelten Landmanne ganz vortheilhaftig werden könne. In Frankreich hat man diesen Zucker auch zur Branntwein-Gährung bereitet; dieſs ist indessen ein unnöthiger Umweg, seitdem man schon die Stärke in Gährung zu bringen gelernt hat. In Frankreich gebraucht die weniger bemittelte Klasse einen Syrup von eingekochtem Traubensaft, welcher zur Verhinderung der Gährung geschwefelt wird, indem man Schwefel in einer bis zu $\frac{1}{3}$ mit Traubensaft angefüllten Tonne verbrennt, und diese dann gut umschüttelt, oder auch, indem man in den Saft etwas schwefelichtsaure Kalkerde wirft und damit gut umrührt. Diese Operation wird *le mutisme* genannt; nachdem sie vorgenommen ist, wird der Saft bis zu 1,28 spec. Gewicht abgedampft und so zum Verbrauche aufbewahrt. — Ich glaube, dafs die schleimige Süfsigkeit des Traubenzuckers, die an sich recht angenehm ist, ihm in der Pharmacie als Vehikel für Brustmittel einen Vorzug vor den Präparaten aus Rohrzucker verschaffen werde.

C. Mannazucker findet sich in verschiedenen Pflanzen, aber vorzüglich in dem zuckerartigen Saft, welcher von *Fraxinus ornus* und *rotundifolia*, einer im südlichen Europa wachsenden Eschenart, abgesondert wird. Er findet sich auch im Safte der Zwiebeln, Runkelrüben, des Selleri's, der Spargeln, dem Splinte verschiedener Pinusspecies, zumal des Lerchenbaumes *(Pinus larix)*, und ohne Zweifel in sehr vielen süfsen Pflanzen, wenn man ihn auch noch nicht darin gefunden hat. Proust zeigte zuerst, dafs die Süfsigkeit der Manna von einem, vom gewöhnlichen verschiedenen Zucker herrühre.

Aus den erwähnten Species von *Fraxinus und Pinus* flieſst während des Sommers ein klarer und dicker, sehr süfser Saft aus, welcher zu weifsen oder schwach gelblichen Tropfen erstarrt, und dann gesammelt wird. Er macht, unter dem Namen Manna, einen in der Medicin angewandten Handelsartikel aus. Die von den Eschen erhaltene Manna ist die beste; die vom Lerchenbaume

Digitized by Google

heifst Manna Brigantina, und ist so unangenehm terpenthinhaltig, dafs sie wenig zu gebrauchen ist. Die Manna besteht hauptsächlich aus Mannazucker; sie enthält dabei eine geringe Menge Rohrzucker, und eine eigene gelbliche, extractivartige Materie, welche den eigentlich wirksamen Bestandtheil derselben ausmacht, und durch welchen sie ein gelindes Abführungsmittel ist. Aus der Manna erhält man den Zucker durch Auflösung derselben in kochendem Alkohol, aus welchem der Mannazucker beim Erkalten krystallisirt. Man preſst ihn aus und krystallisirt ihn um. Die Manna enthält etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Mannazucker.

Aus dem Safte von Zwiebeln, Runkelrüben u. a., welche zugleich eine der vorhergehenden Zuckerarten enthalten, kann der Mannazucker nicht eher abgeschieden werden, als bis diese durch die Weingährung zerstört worden sind, wo dann der Mannazucker übrig bleibt und abgeschieden werden kann *).

Der Mannazucker krystallisirt am besten aus der Auflösung in Spiritus, die man langsam erkalten läfst; gewöhnlich bildet er aber nur kleine, farblose, durchsichtige, vierseitige Nadeln. Er hat einen schwachen, aber angenehm süfsen Geschmack, und zergeht fast augenblicklich auf der Zunge. In der Wärme wird er unter gleichen Erscheinungen, wie der Rohrzucker, zersetzt, mit dem Unterschied, dafs er, ohne zu schmelzen, erweicht. In Wasser löst er sich leicht zu einem Syrup auf, welcher nach dem freiwilligen Verdampfen zu einer körnig-krystallinischen Masse gesteht. Diese Auflösung erhält sich sehr gut, und kann nicht in Gährung versetzt werden,

*) Pfaff führt, als eine eigene Species, einen Zucker an, den man erhält, wenn das Extract der Graswurzel (*Triticum repens*) mit Alkohol gekocht und die Auflösung erkalten gelassen wird, wobei der Zucker in feinen, weifsen, biegsamen Nadeln anschiefst, die sich so verweben, dafs der Alkohol von einem einzigen Procent Zucker zu gestehen scheint. Diese Eigenschaften stimmen so gut mit denen des Mannazuckers überein, dafs man sie wohl schwerlich, ohne entscheidende Beweise ihrer Verschiedenheit, für verschiedene Arten halten kann.

Digitized by Google

weshalb man auch in einer mit den vorhergehenden Zukkerarten gemischten Auflösung desselben jene durch Gährung zerstören und den Mannazucker allein zurückbehalten kann. Von kaltem Alkohol wird er schwierig aufgelöst, leicht aber von kochendem, und überhaupt um so leichter, je mehr Wasser dieser enthält. Eine kochendheifs gesättigte Auflösung von Mannazucker in Alkohol gesteht beim Erkalten so völlig, dafs das Gefäfs umgekehrt werden kann; indessen kann der Alkohol aus dem Krystallgewebe ausgepreſst werden. Der Mannazucker giebt mit Salpetersäure Aepfelsäure und Oxalsäure, ohne Spur von Schleimsäure. Seine Auflösung in Wasser löst Bleioxyd zu einer alkalischen Flüssigkeit auf, welche von kaustischem Ammoniak gefällt wird. Im Uebrigen sind die Eigenschaften dieses Zuckers nicht weiter untersucht.

Seine Zusammensetzung ist von de Saussure untersucht worden, nach welchem er besteht aus Kohlenstoff 38,53, Wasserstoff 7,87 und Sauerstoff 53,60. Ob er chemisch gebundenes Wasser enthalte oder nicht, ist nicht ausgemittelt, und man hat keine Thatsache, nach welcher die Atomenanzahl berechnet werden könnte.

Der Mannazucker hat keine Anwendung; auch scheint er an der abführenden Eigenschaft der Manna keinen Theil zu haben.

D. Schwammzucker, ist von Braconnot in verschiedenen Schwämmen entdeckt worden, nämlich in *Agaricus acris*, *A. volvaceus*, *A. theogalus*, *A. campestris*, *Boletus juglandis*, *Peziza nigra*, *Merulius cantharellus Phallus impudicus*, *Hydnum hybridum* und *H. repandum*, und Schrader fand denselben in den Morcheln, *Helvella mitra*. Er findet sich wahrscheinlich in noch mehreren Schwammarten.

Um ihn zu erhalten, zerreibt man den frischen Schwamm in einem Mörser mit ein wenig Wasser, seiht die Masse, preſst sie aus, und dampft die Flüssigkeit bis fast zur Trockne ab. Der Rückstand wird mit Alkohol angerührt, so lange als dieser noch auflöst; die braune Flüssigkeit setzt, nachdem der gröfste Theil des Alkohols

Digitized by Google

abdestillirt und sie so concentrirt worden ist, Krystalle von unreinem Schwammzucker ab. Man löst ihn in kochendheifsem Alkohol auf, und läfst ihn noch einmal krystallisiren.

Der Schwammzucker hat eine grofse Neigung zu krystallisiren, sowohl aus seiner Auflösung in Alkohol, als aus der in Wasser, und schiefst beim freiwilligen Abdampfen in langen vierseitigen Prismen mit quadratischer Basis an. Ein Tropfen, selbst von einer verdünnten Auflösung, giebt beim Eintrocknen auf Glas eine Krystallvegetation. Er ist farblos, schmeckt weit weniger süfs, als die vorhergehenden, und löst sich in Wasser und in Alkohol etwas schwieriger auf, als Rohrzucker. Die mit Hefe versetzte Auflösung in Wasser geht in Weingährung über. Beim Erhitzen schmilzt der Schwammzucker, und wird unter denselben Erscheinungen, wie gewöhnlicher Zucker, zerstört. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit rother Farbe aufgelöst; zugemischtes Wasser scheidet ein weifses Coagulum ab. Salpetersäure verändert ihn wie gewöhnlichen Zucker. Schrader bemerkt, dafs dabei Zucker von *Helvella mitra* Dämpfe von Aether ausstofse. Die übrigen Säuren scheinen nicht darauf einzuwirken; aus der Auflösung in denselben schiefst er wieder unverändert an. Seine Verbindungen mit Salzbasen sind nicht untersucht. Seine Auflösung fällt nicht die gewöhnlichen Reagentien.

E. Süfsholzzucker, ist in der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra* und in dem daraus bereiteten, unter dem Namen Lakriz allgemein bekannten Extract enthalten. Ein ähnlicher Zucker findet sich auch in den Blättern eines auf den Antillen sehr allgemeinen Strauchgewächses, des *Abrus praecatorius*. Diese Art Zucker, welche vielleicht eher ein Genus für sich ausmachen sollte, zeichnet sich dadurch aus, dafs sie süfs und zugleich bitter oder selbst ekelhaft schmeckt, und dafs der Geschmack davon am stärksten hinten im Schlund und im oberen Theil der Luftröhre bemerkbar ist. Er krystallisirt nicht, und ist sowohl in Wasser, als in Alkohol auflöslich. Mit Salpe-

Digitized by Google

tersäure giebt er keine Oxalsäure, auch ist er nicht der Weingährung fähig.

a) Süfsholzzucker aus der Süfsholzwurzel (von *Glyc. glabra).* Diesen Zucker erhält man theils aus der in den Apotheken vorkommenden Wurzel, theils aus dem im Handel unter dem Namen Lakriz bekannten Extract davon, welches von diesem Zucker seinen süfsen Geschmack hat. Aus der Wurzel erhält man ihn durch Ausziehen mit kochendheifsem Wasser, und Abdampfen der Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme bis zu einem geringeren Volum und Vermischen mit Schwefelsäure, welche einen weifsen Niederschlag bewirkt, der den Süfsholzzucker, nebst einer aus der Wurzel ausgezogenen Portion Eiweifs enthält. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, welches freie Schwefelsäure enthält, und hierauf mit etwas reinem Wasser, worauf man ihn in Alkokol auflöst, welcher das Eiweifs zurückläfst. Zu der Auflösung setzt man tropfenweise eine Auflösung von kohlensaurem Kali, bis dafs die Flüssigkeit nicht mehr bemerklich sauer reagirt, worauf man filtrirt und abdampft. Der Zucker bleibt dann in Gestalt einer gelben durchscheinenden, gesprungenen, vom Gefäfse leicht ablösbaren Masse zurück.

Aus Lakriz erhält man diesen Zucker, wenn man ihn in warmem Wasser auflöst, mit Eiweifs klärt, ohne welches die Flüssigkeit nicht filtrirt werden kann, und nach dem Filtriren mit Schwefelsäure fällt; der Niederschlag wird auf's Filtrum genommen und so lange gewaschen, als das Wasser noch gefärbt abläuft, worauf man ihn in Alkohol auflöst und wie oben behandelt. Dieser Niederschlag enthält kein Eiweifs, auch wenn der Lakriz nur in kaltem Wasser aufgelöst war.

Der Süfsholzzucker, so wie man ihn aus der Wurzel erhält, ist eine gelbe durchscheinende Masse, die als gröbliches Pulver mit gepulvertem Bernstein Aehnlichkeit hat, welche den der Wurzel eigenthümlichen, erst im Schlunde bemerkbaren, intensiv süfsen Geschmack hat, und welche sowohl in Alkohol, als in Wasser leicht auflöslich ist. Aus

Digitized by Google

dem Lakriz hat er einen etwas verschiedenen Geschmack und eine braune Farbe, welche selbst nicht von Blutlaugenkohle verändert oder weggenommen wird. Wird der Süfsholzzucker in offener Luft erhitzt, so bläht er sich wie Borax auf, entzündet sich und brennt mit klarer Flamme und vielem Rauch. Pulver davon in die Lichtflamme geworfen, brennt mit derselben Lebhaftigkeit, wie Lycopodium, aber mit weifserem Feuer.

Der ausgezeichnetste Charakter des Süfsholzzuckers ist seine grofse Verwandtschaft sowohl zu Säuren als zu Salzbasen und mehreren Salzen.

Mit Säuren bildet er in Wasser schwer auflösliche Verbindungen, die, wenn das Wasser freie Säure enthält, fast ganz unauflöslich sind. Aus verdünnten Auflösungen schlagen sie sich erst nach einiger Zeit nieder. Sie werden sowohl mit organischen, als mit unorganischen Säuren gebildet. Schwefelsaurer Süfsholzzucker setzt sich anfangs als eine leichte Trübung ab, sammelt sich dann zu einer etwas zusammenhängenden Masse, die durch Kneten in lauem Wasser, gleich einem halbgeschmolzenen Harz, zusammenhängend und klebrig wird. Er schmeckt, nach völligem Auswaschen, nicht sauer, sondern süfs, wie der reine Süfsholzzucker, backt aber auf der Zunge zusammen, und löst sich nur langsam im Speichel auf. Von kochendem Wasser wird er aufgelöst, und wenn die Auflösung gesättigt war, so gesteht sie beim Erkalten zu einer zitternden Gallert. Die Farbe der Auflösung ist hellgelb. In Alkohol aufgelöst, wird er nicht von Wasser gefällt, und beim Abdampfen der Auflösung bleibt eine durchscheinende, hellgelbe, extractartige Substanz zurück, die nach völligem Austrocknen undurchsichtig und strohgelb wird. Er verbrennt wie der reine Zucker, und hinterläfst keine Spur von Asche. Essigsaurer Süfsholzzucker wird wie der vorhergehende niedergeschlagen, dem er ähnlich ist; aber in kochendem Wasser ist er viel auflöslicher und bildet beim Erkalten eine steifere Gallert; beim Eintrocknen hinterläfst er blasse, fast weifse, süfs schmekkende Schuppen, die sich leicht vom Gefäfs ablösen.

Digitized by Google

Mit Basen vereinigt sich dieser Zucker, so dafs, wenn man ihn mit einer Säure niedergeschlagen hat und diese mit einer Base abscheidet, der Zucker sich mit der im Ueberschufs zugesetzten Base verbindet; es ist daher nothwendig, bei seiner Abscheidung nicht mehr davon zuzusetzen, als zur Sättigung der Säure nöthig ist, und zugleich die saure Verbindung in Auflösung zu haben, weil die Verbindung des Zuckers mit einer Base seine unauflösliche Verbindung mit einer Säure nicht zersetzt. Es ist nicht möglich, den Süfsholzzucker nach der eben angeführten Methode absolut frei von Alkali zu bekommen, weil dieses in Alkohol nicht ganz unauflöslich ist, und man nicht eine geringe Portion der sauren Verbindung in der Auflösung unzersetzt läfst. Wird Süfsholzzucker mit kohlensaurem Kali, kohlensaurer Baryterde oder Kalkerde vermischt und digerirt, so entweicht allmählich die Kohlensäure, indem sich der Zucker mit der Base zu einem in Wasser auflöslichen Körper verbindet, welcher, wenn er keinen Ueberschufs an Base enthält, nur süfs schmeckt, und beim Uebergiefsen mit einer Säure nicht die geringste Spur von Kohlensäure entwickelt. Diese Verbindungen werden von Wasser leicht aufgelöst, und auch, wiewohl in geringerer Menge, von Alkohol. Sie krystallisiren nicht, sondern sehen nach dem Eintrocknen wie Extracte aus. Von Kohlensäuregas werden sie nicht zersetzt, wenn man es in ihre Auflösung leitet. Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Süfsholzzucker in Alkohol lange mit kohlensaurer Baryterde oder Kalkerde digerirt, so erhält man eine in Alkohol auflösliche Portion, aber in dem Grade, als die Digestion fortdauert, schlägt sich eine gröfsere Portion nieder, welche in Wasser auflöslich und die kohlensäurefreie Verbindung der Base mit dem Zucker ist.

Auch mit Salzen verbindet sich der Süfsholzzucker, wiewohl der frische, aus der Wurzel gezogene weniger leicht, als der brenzliche aus dem Lakriz. Wird letzterer durch kohlensaures Kali aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure geschieden, so bekommt man einen brau-

Digitized by Google

nen, unauflöslichen Rückstand, der sich in Wasser vollkommen auflöst, und nach dem Abdampfen eine schwarze, gesprungene, nicht im Mindesten krystallinische Masse von süfsem Geschmack zurückläfst. Vom frischen Zucker bekommt man nur krystallisirendes schwefelsaures Kali. Sowohl der frische, als der braune Zucker fällen die meisten Metallsalze, wie z. B. salpetersaures Kupferoxyd, neutrales essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Eisenoxyd, Zinnchlorür u. m.; Quecksilberchlorid-Auflösung wird aber dadurch nicht gefällt. Diese Niederschläge sind wirkliche Verbindungen mit dem Salze, und geben bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoffgas nichts oder nur sehr wenig in kaltem Wasser Auflösliches; aber einige davon, z. B. der Niederschlag mit dem Zinnsalz, werden von Alkohol zersetzt, welcher ein Gemenge von reinem Zukker und salzsaurem Zucker aufnimmt, und einen zinnoxydulhaltigen Rückstand läfst. Tropft man eine Auflösung von Süfsholzzucker in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, mit der Vorsicht, dafs das Salz nicht neutral wird, so bekommt man einen Niederschlag, der aus Zucker und Bleioxyd besteht, und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt werden kann, aber dann das Blei mechanisch zurückhält, so dafs er sich weder bald klärt, noch sich klar filtriren läfst. Diefs wäre sonst die sicherste Art, den Süfsholzzucker vollkommen frei von Säure und von Basis zu erhalten.

Der Süfsholzzucker wird nicht von Galläpfelinfusion gefällt.

b) Süfsholzzucker aus *Abrus praecotorius* (dieselbe Pflanze, von welcher die zu Perlenschnüren benutzten rothen, an dem einen Ende schwarzen Bohnen erhalten werden). Man macht eine Infusion von den zerhackten trocknen Blättern, und schlägt diese Infusion mit Schwefelsäure nieder. Der Niederschlag wird gerade so wie der aus der Infusion der Süfsholzwurzel behandelt. Er ist viel dunkler, ungefähr so wie der aus dem Lakriz. Der erhaltene Zucker ist gelbbraun, dunkel, extractartig und durchscheinend. Er hat einen mehr bitteren, als

Digitized by Google

süfsen Geschmack, und zeigt erst im Schlunde einige, dem vom Lakriz ähnliche Süfsigkeit, obgleich immer das Bittere darin vorherrscht. Der ausgezogene Zucker ist bitterer, als die Blätter beim Kauen sind, woraus man schliefsen kann, dafs er bei der chemischen Behandlung etwas verändert wird. Werden die Blätter erst mit Alkohol ausgezogen, und das Extract nach der Abdestillirung desselben in Wasser aufgelöst, so bekommt man eine Einmengung von Grün, wahrscheinlich von grünem Wachs, das nachher nicht mehr abgeschieden werden kann, und den Zucker und seine Verbindungen färbt. Uebrigens verhält sich der Süfsholzzucker aus *Abrus praecotorius* zu Säuren, Salzbasen *) und Salzen ganz wie der aus der Süfsholzwurzel. Er gehört daher zu demselben Genus, und der hauptsächlichste Unterschied liegt im Geschmack, der bei dem von Abrus weit unangenehmer ist.

Der Süfsholzzucker hat die Eigenschaft, den Gaumen und den oberen Theil der Luftröhre zu belegen, und bei dem gelinde entzündlichen Zustand dieser Theile den mangelnden natürlichen Schleim zu ersetzen, und er wird deshalb allgemein beim Husten und Brustleiden gebraucht, und macht einen Bestandtheil vieler Brustmittel aus. Der aus Abrus wird zu demselben Zweck auf den Antillen als Infusion angewendet. Aufserdem macht der Süfsholzzucker noch einen Bestandtheil der Tabackssaucen aus.

Als zu dieser Art Zucker gehörig, betrachtet man auch den süfsen Stoff vom Engelsüfs *(Polypodium vulgare)*, welches gänzlich in sofern den Charakter der vorgehenden hat, dafs es im Schlunde stark süfs schmeckt, und welches selbst den Süfsholzzucker als Brustmittel übertrifft. Aber dieser süfse Stoff hat ganz andere Eigenschaften. Eine Infusion dieser Wurzel wird nicht sogleich durch Säuren gefällt, sondern nach einigen Stunden bildet sich

*) Eine Verbindung von diesem Zucker mit Baryterde im Ueberschufs, aus welcher diese mit Kohlensäuregas ausgefällt war, gab nach dem Abdampfen, Filtriren und Eintrocknen eine Extractmasse mit eingemengten Krystallen.

Digitized by Google

ein weifser Niederschlag, und in der Flüssigkeit verschwindet die Süfsigkeit. Dieser Niederschlag wird gelb, und giebt bei Behandlung mit einem Alkali einen durch die Einwirkung des Alkali's roth gefärbten Stoff, der in Wasser auflöslich und nicht süfs ist. Die mit Schwefelsäure niedergeschlagene Infusion, mit kohlensaurer Kalkerde gesättigt und filtrirt, ist gelb, nicht im Mindesten süfs, und setzt beim Zutritt der Luft, ungefähr wie eine Indigoküpe, eine dunkel purpurfarbene Materie ab. — Wird dagegen eine Infusion von Engelsüfs mit Bleiessig gefällt, filtrirt und durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche nach gelinder Verdampfung der Essigsäure ein schwach gelbliches Extract von fader Süfsigkeit hinterläfst, das indessen nicht mehr den charakteristischen süfsen Geschmack vom Engelsüfs hat. Der Niederschlag mit Bleiessig giebt durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffgas eine zu einem Extract eintrocknende Substanz, die piquant und zusammenziehend schmeckt, und die Eisenoxydsalze grün färbt.

Pflanzenleim und Pflanzeneiweifs.

Die Pflanzen enthalten Substanzen, welche sehr viel Aehnlichkeit mit dem Eiweifs und dem Faserstoff der thierischen Flüssigkeit haben, und die man daher mit dem gemeinschaftlichen Namen vegetabilisch-animalische Substanzen bezeichnet. Diese Substanzen enthalten Stickstoff, und sehr oft Schwefel und Phosphor. Jede Pflanze enthält etwas davon; sie gehören daher zu den allgemeinsten Bestandtheilen des Pflanzenreichs, obgleich sie in vielen Pflanzen nur in unbeträchtlicher Menge vorkommen.

Zuerst lenkte Beccaria die Aufmerksamkeit auf diese Stoffe bei einer Untersuchung des Körpers, welcher nach der Abscheidung der Stärke aus dem Waizen übrig bleibt, und der wegen seiner Eigenschaft, an allen ihn berührenden Gegenständen zu kleben, den Namen *Gluten vegetabile* erhielt. Rouelle d. j. zeigte nachher, dafs ein ähnlicher Stoff sich in dem ausgepreßten Safte der mei-

Digitized by Google

sten Pflanzen aufgelöst findet, in welchem er durch Erhitzen gerade wie Eiweifs gerinnt. Man verglich nachher diese Substanzen und versuchte, sie unter ein gemeinschaftliches Genus zu bringen. Fourcroy bemühte sich zu zeigen, dafs das Geronnene aus dem Safte der Pflanzen von gleicher Beschaffenheit wie das Eiweifs aus dem Thierreich sei. Proust glaubte gefunden zu haben, dafs es mehr mit dem *Gluten vegetabile* übereinstimme. Einhof endlich zeigte bei einer sehr sorgfältigen Untersuchung von Roggen, Gerste, Erbsen, Bohnen und deren theils reifen, theils unreifen Stroh, dafs es zwei bestimmt verschiedene vegetabilisch-animalische Substanzen gebe, von denen die eine dem thierischen Eiweifs gliche, die andere aber, die er *Gluten* (Kleber) nannte, nicht bestimmt einer thierischen Substanz entspräche.

Wir haben es daher hier mit zwei Genus zu thun, deren Species sich von einander nach den ungleichen Pflanzen ungefähr eben so unterscheiden, wie das Fleisch der verschiedenen Thierarten. Diese beiden Genera nennen wir Pflanzenleim und Pflanzeneiweifs.

A. Pflanzenleim *(Gluten vegetabile)* hat seinen Namen von seiner Eigenschaft, zu kleben und zusammenzuhaften, die er auch z. B. dem Mehlkleister mittheilt. Er findet sich in den Saamen der Gräser, vorzüglich der Getreidearten, so wie in den Hülsenfrüchten (Erbsen und Bohnen), in welchen allen er mit Stärke und Pflanzeneiweifs verbunden ist. Seine Hauptcharaktere sind, dafs er im isolirten Zustand in Wasser fast unauflöslich ist, dafs er im feuchten Zustand klebt, und dafs er nach dem Trocknen gelb und durchscheinend wird. Er ist gewöhnlich schwach sauer von einer damit verbundenen Säure, welche theils Essigsäure, theils Phosphorsäure ist. Er ist in Alkohol, vorzüglich in kochendem, auflöslich. Aus seiner Auflösung in Säuren wird er durch Cyaneisenkalium gefällt, wobei sich nach und nach die innere Seite des Glases mit einem halbdurchsichtigen Absatz bekleidet. Von Galläpfelinfusion wird er gefällt, und der Niederschlag löst sich im Kochen nicht auf.

Digitized by Google

B. Pflanzeneiweifs *(Albumen vegetabile)* kommt in den erwähnten Saamen mit Pflanzenleim vermischt vor; es findet sich in den Emulsion bildenden Saamen oder solchen, die beim Zerstofsen mit Wasser eine Milch geben, wie z. B. Mandeln, Ricinuskörner, Hanfsaamen u. a., und ist in diesen mit Oel verbunden. Es kommt ferner in allen Pflanzensäften vor, die beim Erhitzen gerinnen. Das Pflanzeneiweifs ist vor seiner Gerinnung durch Wärme in Wasser auflöslich, aber in Alkohol ist es unauflöslich. Es klebt nicht und wird nach dem Trocknen weifs, grau, braun oder schwarz. Von kaustischen Alkalien wird es leicht aufgelöst, deren ätzenden Geschmack es neutralisirt, und daraus kann es wieder durch im Ueberschufs zugesetzte Säuren gefällt werden. Man kann die Auflösung mit einer Säure vermischen, so dafs sie sauer wird und das Lackmuspapier röthet, ohne dafs sich etwas niederschlägt. Die Auflösung wird blofs milchicht, aber klärt sich beim Erhitzen. Ein Zusatz von einem gröfseren Ueberschufs von Säure schlägt das Pflanzeneiweifs nieder, und der Niederschlag ist eine chemische Verbindung mit der Säure, wenig auflöslich in saurem Wasser, aber auflöslich in reinem Wasser. Diese letztere Auflösung giebt einen starken Niederschlag, sowohl durch mehr hinzugesetzte Säure, als auch durch Cyaneisenkalium, Quecksilberchlorid und Galläpfelinfusion. Alle diese Umstände finden auch auf gleiche Weise mit dem thierischen Eiweifs statt.

Sowohl Pflanzenleim als Pflanzeneiweifs, in feuchtem Zustande sich selbst überlassen, faulen mit demselben üblen Geruch, wie thierische Stoffe, unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von essigsaurem Ammoniak. In einer gewissen Periode der Fäulnifs nehmen sie, sowohl einzeln, als mit einander vermischt, den Geruch von altem Käse an. De Saussure liefs 100 Gramm von Beccaria's Gluten, welches ein Gemenge von Pflanzenleim mit Pflanzeneiweifs ist, mit 560 Gramm Wasser in einer Glasglocke über Quecksilber 5 Wochen hindurch stehen. Es faulte und entwickelte 2807 Cubikcentimeter Gas, wovon

Digitized by Google

$\frac{3}{4}$ Kohlensäuregas und $\frac{1}{4}$ reines Wasserstoffgas waren. — Bei der trocknen Destillation geben sie ein ammoniakalisches Wasser, essigsaures und kohlensaures Ammoniak, brenzliches Oel, und hinterlassen eine poröse Kohle, die sich nur schwierig einäschern läfst, und die beim Glühen mit kohlensaurem Kali Cyankalium giebt. Von Salpetersäure werden sie zersetzt, anfangs unter Entwickelung von Stickgas, nachher unter Bildung von Stickstoffoxydgas, Aepfelsäure, Oxalsäure, Welter's bitterem Stoff (wovon das Weitere nachher bei der Zersetzung der Pflanzenstoffe durch die Säuren) und einem talgartigen Fett, das auf der Flüssigkeit schwimmt.

1) Pflanzenleim und Pflanzeneiweifs aus Waizen. Wird Waizenmehl mit Wasser zu einem steifen Teig angemacht, in ein leinenes Tuch gebracht, und dieses oben dicht zugebunden, so dafs es einen Beutel bildet, und dieser hierauf unter Wasser so lange geknetet, als letzteres noch davon milchicht wird, so bleibt zuletzt in dem Tuche eine graue, zusammenhängende, elastische, klebrige Masse, Beccaria's Gluten, zurück, welcher hauptsächlich aus einem Gemenge von Pflanzenleim mit Pflanzeneiweifs besteht, gemengt mit Kleye von den zermalenen Waizenkörnern, und in den meisten Fällen auch mit ein wenig Stärke, die nicht vollständig getrennt wurde. Indessen ist dieſs nicht der ganze Gehalt des Waizens an diesen Stoffen, da sie während des Knetens theils in Wasser aufgelöst, theils mechanisch abgerieben werden, und so mit der Stärke gehen. Um aus Beccaria's Gluten Pflanzenleim und Pflanzeneiweifs von einander zu trennen, wird er mit kochendem Alkohol behandelt, so lange als dieser noch, kochendheifs filtrirt, sich beim Erkalten trübt. Er löst dabei den Pflanzenleim nebst einer anderen, noch nicht recht gekannten, Substanz auf, und läfst zuletzt das Pflanzeneiweifs zurück.

a) Den Pflanzenleim erhält man durch Vermischen der Alkohol-Auflösung mit Wasser und Abdestilliren des Alkohols, worauf eine Flüssigkeit zurückbleibt, in welcher der Pflanzenleim in grofsen, zusammenhängenden Flocken

Digitized by Google

schwimmt, und nur eine geringe Portion ist mit Gummi verbunden und im Wasser aufgelöst. Der abgeschiedene Pflanzenleim ist blafsgelb, klebt beim Umrühren zu einer einzigen zusammenhängenden Masse zusammen, die an den Fingern haftet, sich ausziehen läfst und nach dem Ausspannen wieder in ihre Gestalt zurückgeht, keinen Geschmack, aber einen eigenen Geruch hat. In trockner Luft sich selbst überlassen, wird er auf der Oberfläche glänzend, nimmt eine tiefer gelbe Farbe an, und trocknet nach und nach zu einer durchscheinenden, dunkelgelben, einer getrockneten thierischen Substanz ähnlichen Masse ein. Von Alkohol wird er mit blafsgelber Farbe aufgelöst, und wird die Auflösung ohne vorherige Vermischung mit Wasser abgedampft, so bleibt der Pflanzenleim in Gestalt eines gelben, durchsichtigen Firnisses zurück. Wird der Pflanzenleim mit kaltem Alkohol benetzt, so wird er weifs, scheidet eine schleimige Materie in Klümpchen ab, und bildet eine milchichte Auflösung. Jene Materie ist kein Pflanzenleim, aber nahe damit verwandt, und bisher noch wenig untersucht, weshalb ich nachher noch einige Worte darüber sagen will. Im Kochen wird sie aufgenommen, macht aber nach dem Erkalten eine concentrirte Auflösung schleimig. Wird Pflanzenleim im Kochen von einem wasserhaltigen Spiritus aufgelöst, so fällt er nach dem Erkalten mit seiner ganzen Klebrigkeit wieder nieder. In Aether, so wie in fetten und flüchtigen Oelen, ist er unauflöslich. Wird feuchter Pflanzenleim mit Essigsäure übergossen, so schwillt er auf, wird schleimig, verliert seine gelbe Farbe und wird halb flüssig. Wird er nun mit Wasser vermischt, so bleiben schleimige Flocken unaufgelöst, und die Auflösung hat das Ansehen von einer Flüssigkeit, die mit einigen Tropfen Milch vermischt ist. Kochen verändert dabei Nichts. Hierbei löst sich der eigentliche Pflanzenleim in der Säure auf, und die eben erwähnte, in Alkohol schwer auflösliche Materie, die auch in der Säure unauflöslich ist, wird schleimig, und ist schwer von der Auflösung zu trennen, so dafs diese immer milchicht durch's Filtrum läuft. Gieſst

Digitized by Google

man die dünne Auflösung ab, so kann der zurückbleibende schleimige Theil mit Spiritus gewaschen werden, welcher Pflanzenleim und Essigsäure aufnimmt, und der schleimigen Materie die Eigenschaft, das Filtrirpapier zu verstopfen, benimmt. Die Auflösung von Pflanzenleim in Essigsäure, so viel wie möglich von der schleimigen, in der Säure unauflöslichen, oder wenigstens sehr schwerlöslichen Materie befreit, trocknet zu einem farblosen, durchsichtigen Firnifs ein; von kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak, ungefähr in der zur Sättigung der Essigsäure hinreichenden Menge zugesetzt, wird er in Flocken gefällt, die nach einiger Zeit zusammenbacken und alle ursprünglichen Eigenschaften des Pflanzenleims haben. In diesem Zustand fehlt ihm alle Reaction auf Säure oder Alkali; mit lauem Wasser behandelt, löst sich eine geringe Menge darin auf, so dafs die Flüssigkeit schwach von Galläpfeltinktur getrübt wird. Nach dem Trocknen ist er durchsichtig, wie dunkelgelbes Glas. Wird der Pflanzenleim mit einer etwas verdünnten unorganischen Säure übergossen und damit zerrührt, so löst er sich nicht auf, nimmt aber eine Portion Säure auf, und wird die darüber stehende Säure abgegossen und der Pflanzenleim einige Mal mit Wasser abgespühlt, so löst er sich, mit Hinterlassung der schleimigen Substanz, zu einer von letzterer unklaren Flüssigkeit auf, die auch jetzt nicht durch Filtriren vollkommen klar zu erhalten ist. Die Verbindung des Pflanzenschleims mit Schwefelsäure ist in reinem Wasser sehr schwer auflöslich; dagegen lösen sich die mit Salpetersäure und mit Chlorwasserstoffsäure sehr leicht auf. Sie werden auch von kochendem Alkohol aufgelöst, und wird während des Kochens etwas kohlensaure Kalkerde zugesetzt, so kann der Pflanzenleim aus der Auflösung dann frei von Säure erhalten werden.

Wird eine gesättigte Auflösung von Pflanzenleim, entweder in Alkali oder in Essigsäure, mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure im Ueberschufs vermischt, so wird der Pflanzenleim niedergeschlagen, und bildet, wenn er sich abgesetzt hat, wieder dieselbe

Digitized by Google

klebrige Masse wie zuvor, welche aber nun, wie oben angeführt ist, eine Portion der Säure chemisch gebunden enthält. Wird dagegen die Auflösung mit Phosphorsäure oder Essigsäure vermischt, so trübt sie sich wohl sogleich, aber der Ueberschufs einer Säure schlägt keinen Pflanzenleim nieder, sondern macht die Flüssigkeit, durch Abscheidung der in Säuren wenig löslichen, schleimigen Materie, nur milchicht. Dagegen wirkt Phosphorsäure auf noch feuchten Pflanzenleim nicht viel auflösender, als die übrigen Mineralsäuren.

Von verdünntem kaustischen Kali, welches man nach und nach in kleinen Portionen zu mit Wasser vermischtem Pflanzenleim setzt, wird er zuerst schleimig, und löst sich nachher zu einer halbklaren, durch Filtriren nicht klar werdenden Flüssigkeit auf. Hat man mehr Pflanzenleim genommen, als das Alkali auflösen kann, so ist die Verbindung gesättigt, schmeckt nicht mehr alkalisch, sondern eigen zusammenziehend, und ist fast farblos. Abgedampft bei höchstens $+40°$, setzt sie zuerst einen Antheil vom Aufgelösten ab, und trocknet dann zu einer weifsen, undurchsichtigen Masse ein, die sich vom Glase ablöst und umbiegt. Von Wasser wird sie wieder aufgeweicht, der Pflanzenleim löst sich auf, und nur die fremde Substanz bleibt in Gestalt eines Schleims zurück. Ammoniak, selbst concentrirtes, zeigt wenig auflösende Wirkung auf den Pflanzenleim in seinem schon erwähnten zusammenklebenden Zustand; wird aber die Auflösung des Pflanzenleims in einer Säure in kaustisches Ammoniak getropft, so entsteht ein sogleich verschwindender Niederschlag. Eben so verhält sich Kalkwasser.

Die Verbindungen von Pflanzenleim mit anderen Basen sind alle in Wasser unauflöslich, und werden beim Vermischen von neutralem Pflanzenleim-Kali mit Erd- oder Metall-Salzen niedergeschlagen. Diese Niederschläge von gefärbten Basen haben die gewöhnlichen Farben von den Salzen der Base.

Von kohlensauren Alkalien wird er nicht unmittelbar aufgelöst; sie schlagen ihn aus seiner Auflösung in Säu-

Digitized by Google

Säuren nieder, und um so vollständiger, je mehr vom Fällungsmittel zugesetzt wird, und je concentrirter die Auflösung ist. Wird die alkalische Flüssigkeit abgegossen, so löst sich der Niederschlag in reinem Wasser zu einer etwas unklaren Flüssigkeit auf, wird aber daraus wieder, wenigstens theilweise, bei Zusatz einer concentrirten Auflösung vom kohlensauren Salz niedergeschlagen. Der Niederschlag mit überschüssigem kohlensauren Alkali hat seine Klebrigkeit verloren.

Aus den gesättigten Auflösungen des Pflanzenleims, sowohl in Säuren als in Alkali, wird er mit weifser Farbe und in Menge von Quecksilberchlorid niedergeschlagen, und wird der Pflanzenleim in feuchtem Zustand mit einer Auflösung dieses Salzes übergossen, so wird er undurchsichtig, schrumpft zusammen, wird hart und fault nicht mehr. Er verbindet sich dabei chemisch mit einem Antheile vom Salze, gerade so wie es mit mehreren thierischen Stoffen der Fall zu sein pflegt. Eine Auflösung von Pflanzenleim in Essigsäure wird nicht von neutralem oder basischem essigsauren Bleioxyd, und auch nicht von schwefelsaurem Eisenoxyd gefällt, dagegen aber stark von Galläpfelinfusion.

[Was die schleimige Substanz ist, welche den Pflanzenleim begleitet und seine Auflösungen unklar macht, ist noch nicht gehörig ausgemittelt. Es scheint diese Substanz zu sein, welche bewirkt, dafs die Auflösung, welche man durch Kochen von Beccaria's Gluten mit Alkohol erhält, milchicht, und, wenn sie concentrirt war, dick und schleimig wird, so dafs sie nach dem Erkalten nicht mehr filtrirt werden kann. Sie wird in weit geringerem Grade von Säuren aufgelöst, als der Pflanzenleim, dessen Auflösungen durch Einmengung derselben ein milchichtes Ansehen bekommen; sie wird aber von kaustischem Kali aufgelöst, wiewohl auch diese Auflösung nicht leicht klar wird. Man erhält diese Substanz am besten dadurch, dafs man den Pflanzenleim in Essigsäure einweicht, und nach völliger Durchtränkung mit kaltem Spiritus vermischt und filtrirt. Sie bleibt dann als ein fast durchsichtiger Schleim

Digitized by Google

zurück, der zu einem durchsichtigen, farblosen Körper eintrocknet, welcher im Feuer wie gebranntes Horn riecht, und bei der Destillation Ammoniak giebt. In Alkohol schwillt er auf und wird schleimig, beim Kochen löst er sich in geringer Menge darin auf, mit Hinterlassung von unklaren Klümpchen. Die Auflösung wird beim Erkalten, so wie auch beim Vermischen mit Wasser, milchicht.]

Ich erwähnte, dafs bei Bereitung von Beccaria's Gluten eine Portion Pflanzenleim und Pflanzeneiweifs vom Wasser aufgenommen werde. Läfst man dieses Wasser stehen, so setzt sich die Stärke ab. Aus der filtrirten Auflösung scheidet sich beim Abdampfen Pflanzeneiweifs ab, und wird die bis zu einem gewissen Grade concentrirte Flüssigkeit von dem niedergefallenen Eiweifs abfiltrirt, zur dünnen Extractdicke abgedampft und mit Alkohol vermischt, so scheidet dieser Gummi aus, und löst Pflanzenleim und Zucker auf, die man auf die Art trennt, dafs man die spirituose Flüssigkeit mit Wasser vermischt, und den Alkohol abdestillirt, wo dann der Pflanzenleim in einer Auflösung von Zucker schwimmt und weggenommen werden kann. Eine ganz ähnliche Verbindung von Pflanzenleim mit Gummi bleibt in der Flüssigkeit, aus welcher der Pflanzenleim, nach der Behandlung von Beccaria's Gluten mit Alkohol, abgeschieden wird, und Pflanzenleim und Gummi können daraus auf gleiche Weise von einander getrennt werden. Aus dieser Gummi enthaltenden Auflösung wird der Pflanzenleim nicht von Cyaneisenkalium gefällt, wenn sie nicht zuvor mit einer freien Säure vermischt war; aber von Quecksilberchlorid und von Galläpfelinfusion wird er stark gefällt und von kohlensaurem Alkali stark getrübt.

b) Das Pflanzeneiweifs bleibt, nach Auskochung von Beccaria's Gluten mit Alkohol, zurück *). Es hat dann

*) Ich mufs hier etwas über die von Taddei mit Beccaria's Gluten angestellten Versuche anführen. Unbekannt mit dem, was Einhof vor ihm gethan hatte, behandelte er Beccaria's Gluten mit kochendem Alkohol, dampfte die Auflösung zur Trockne

Digitized by Google

bedeutend an Volum abgenommen, hat alle Elasticität verloren und trocknet sehr leicht zu einer weifsen oder weifsgrauen, kantigen und harten Masse ein. Mit einer sehr schwachen Lauge von Kalihydrat übergossen, schwillt es zuerst auf und erweicht, und löst sich hierauf zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, mit Hinterlassung von Kleye und Spuren von anhängender Stärke, auf. Die Auflösung in Kalihydrat hat, wenn sie mit Pflanzeneiweifs gesättigt und frei von kohlensaurem Alkali war, allen Geschmack verloren, und giebt beim Abdampfen zuerst etwas geronnenes Eiweifs, und hinterläfst dann eine weifse, am Glase haftende Masse, die sich wieder, mit Hinterlassung des beim Abdampfen coagulirten Theiles, in Wasser auflöst. Wird eine Auflösung von Kalihydrat völlig mit Pflanzeneiweifs gesättigt, und dieselbe mit Metall- oder Erd-Salzen vermischt, so entstehen entsprechende, meist unauflösliche Verbindungen vom Pflanzeneiweifs mit der ausgetauschten Base, gerade so, wie es mit dem thierischen Eiweifs der Fall ist. Die Verbindung mit Eisenoxyd ist nach dem Trocknen dunkelroth, die mit Eisenoxydul weifs, an der Luft gelb werdend, die mit Kupferoxyd blafs blaugrün, und die mit Quecksilber- und Bleioxyd schneeweifs. Ich habe schon oben das Verhalten seiner alkalischen Auflösung zu Säuren erwähnt. Das Pflanzeneiweifs aus Waizen, das einzige, womit ich Versuche gemacht habe, hat mit dem thierischen Eiweifs darin Aehnlichkeit, dafs es aus seiner alkalischen Auflösung nicht durch überschüssig zugesetzte Phosphorsäure oder Essigsäure gefällt wird, sondern dafs sich der im ersten Augenblick zeigende Niederschlag durch einen gröfseren Ueberschufs von zugesetzter Säure wieder auflöst, und diese Auflösung kann durch

ab, und nahm das erhaltene gelbe Gemenge von Pflanzenleim, Gummi und der eigenen, oben erwähnten Materie für einen neuen Bestandtheil vom Pflanzenreich an, den er Gliadin (von γλια, Leim) nannte. Das im Alkohol Unaufgelöste hielt er für den Grundstoff der Hefe, und nannte es Zimon (von ζυμη, Hefe). Diese Namen und die damit verknüpften Ansichten sind von einigen chemischen Schriftstellern angenommen worden.

Digitized by Google

freiwilliges Abdampfen concentrirt werden, ohne dafs das Pflanzeneiweifs coagulirt; aber durch Zusatz einer anderen Mineralsäure coagulirt es sogleich. Nach dem Gerinnen in der Wärme und nach dem Trocknen wird das Pflanzeneiweifs nicht mehr von Phosphorsäure oder Essigsäure aufgelöst; es schwillt in beiden auf, wird klar, durchscheinend und gelblich, und wird es dann mit Säure und Wasser gekocht, so wird es klarer, voluminöser und fast farblos, aber nur unbedeutend wenig löst sich in der Säure auf.

Das Pflanzeneiweifs wird nicht von kohlensaurem Alkali, und nach dem Gerinnen selbst nicht von kaustischem Ammoniak aufgelöst. Wird eine gesättigte Auflösung von Pflanzeneiweifs in Kalihydrat mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, so schlägt sich ein Theil vom aufgelösten Eiweifs nieder, löst sich aber in mehr zugesetztem Wasser wieder auf. Aus seiner Auflösung in Säuren wird es am besten durch kohlensaures Ammoniak, wiewohl nicht vollständig, in weifsen, nicht zusammenbakkenden Flocken gefällt; kaustisches Ammoniak aber trübt diese Auflösungen nicht. Der Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak wird beim Auswaschen durchsichtig und schleimig, und eine Portion löst sich davon im Wasser auf. Die durchgelaufene Flüssigkeit coagulirt nicht beim Kochen, wird aber von Chlorwasserstoffsäure, von Quecksilberchlorid und von Galläpfelinfusion gefällt oder getrübt. Dafs die Auflösung des Pflanzeneiweifses in Säuren von Cyaneisenkalium und von Galläpfelinfusion gefällt werde, habe ich schon, als zu den allgemeinen Eigenschaften des Pflanzeneiweifses gehörend, angeführt. Der Niederschlag mit Cyaneisenkalium ist weifs und flockig; der mit Galläpfelinfusion graugelb. Das Pflanzeneiweifs hat zum Quecksilberchlorid (Sublimat) gleiche Verwandtschaft wie das thierische Eiweifs, und wird davon sowohl aus völlig gesättigten Auflösungen in Kalihydrat, als aus seinen neutralen Verbindungen mit den Säuren gefällt; aber seine Fällung wird von überschüssiger Säure aus den Auflösungen in Essigsäure und Phosphorsäure,

Digitized by Google

den einzigen, welche Säure im Ueberschufs enthalten können, verhindert. Wird Pflanzeneiweifs, welches noch nicht getrocknet, oder welches durch Benetzung mit Essigsäure und Abspühlen aufgequollen ist, mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid übergossen, so verbindet es sich damit, wird undurchsichtig und erhärtet, gerade wie thierisches Eiweifs.

Der Pflanzenleim und das Pflanzeneiweifs in Vermischung, und vielleicht auch einzeln für sich, haben unter Mitwirkung von Wärme und Wasser eine höchst merkwürdige Wirkung auf die Stärke, welche von Kirchhoff entdeckt und von de Saussure weiter untersucht worden ist. Man vermischt 2 Th. Kartoffelstärke mit 4 Th. Wasser, und rührt sie nach und nach in 20 Th. kochenden Wassers ein, wodurch sich ein Kleister bildet; mit demselben vermischt man 1 Th. fein gestofsenen, getrockneten Gluten von Beccaria, und setzt das Gemenge 8 Stunden lang einer Temperatur von +50° bis 75° aus. Schon nach 2 Stunden hat seine Consistenz abgenommen, was nachher schnell fortfährt, so dafs die Flüssigkeit dünnflüssig, klar und süfs wird. Dabei ist ein Theil der Stärke in Gummi und ein anderer Theil in Zucker verwandelt worden, ohne dafs etwas aus der Luft aufgenommen wird; nur ein kleiner Theil Kohlensäuregas geht hierbei weg. Wird daher das Gemenge eingetrocknet, so wiegt es noch, wie zuvor, 3 Theile. Nach de Saussure zieht kalter und verdünnter Alkohol aus dem eingetrockneten Gemische $\frac{1}{7}$ vom Gewicht der Stärke Zucker aus, und Wasser nachher $\frac{1}{5}$ Gummi. Der Rückstand besteht aus noch unveränderter Stärke mit Gluten, welcher dabei sauer wird, und das Vermögen, auf neue Stärke einzuwirken, gänzlich oder gröfstentheils verloren hat. Dieses Verhalten erklärt die Zuckerbildung, wenn man mit Wasser durchweichtes Getreide keimen läfst, und es nachher in der Hitze zu Malz trocknet. Kirchhoff giebt an, dafs die zuckerbildende Eigenschaft des Pflanzenleims und Pflanzeneiweifses sich auf eine gröfsere Menge Stärke, als in den Saamenkörnern enthalten ist, erstrecke,

Digitized by Google

so dafs, wenn ein Theil Malzschrot (gröblich zermalenes Malz) und 2 Th. Stärke sehr genau mit 4 Th. Wassers durchmengt, hierauf 14 Th. kochenden Wassers zugesetzt werden, und das Gemenge vor zu schnellem Erkalten bewahrt wird, diese Flüssigkeit schon nach Verlauf einer Stunde ganz süfs geworden ist. Wir haben bei der Stärke gesehen, dafs dieselbe mit der Zeit von selbst in Zucker übergeht, aber offenbar wird diefs hier durch die Gegenwart des Pflanzenleims und Pflanzeneiweifses beschleunigt, und dieser Versuch erklärt den Vorgang beim Bierbrauen, wobei man mit kochendem Wasser Malzschrot übergiefst, welches jene Stoffe mit einander vermischt enthält, wohl damit umrührt, nach dem Erkalten der Flüssigkeit sie abzapft, erwärmt und wieder aufgiefst. Da bildet sich nun, nach hinreichend oft wiederholtem Aufgiefsen, die Flüssigkeit, welche Würze genannt wird, und welche nun nicht allein den beim Keimen gebildeten Zucker enthält, sondern auch noch eine neue gröfsere Portion davon, die durch fortgesetzte Mitwirkung des warmen Wassers entstanden ist. Von der besseren oder schlechteren Leitung der Operation hängt die Bildung einer süfseren oder weniger süfsen Würze ab, d. h. es wird dadurch hinreichend oder unzureichend die Zuckerbildung aus der im Schrote noch vorhandenen unveränderten Stärke befördert.

Wird Mehl, welches ein inniges Gemenge von Pflanzenleim, Pflanzeneiweifs und Stärke in ganz unverändertem Zustand ist, in kleinen Antheilen in Wasser, welches im Kochen ist, eingerührt und gut damit vermischt, so lösen sich Pflanzenleim und Pflanzeneiweifs mit der Stärke zu einer flüssigen, dicken, durchscheinenden Masse auf, welche, wenn sie sehr steif und concentrirt ist, unter dem Namen Mehlbrei, oder, wenn sie sehr dünn und verdünnt ist, unter dem Namen Mehlsuppe bekannt ist, und häufig ein Gericht der arbeitenden Klasse ausmacht. Eine so beschaffene Auflösung erhält man nicht von Gluten allein. Sie kann, nach de Saussure's Versuchen, zersetzt und der Gluten mit dem Pflanzeneiweifs ausgefällt wer-

Digitized by Google

den, wenn sie mit etwas Schwefelsäure vermischt und erhitzt wird, so dafs eine völlig dünne Flüssigkeit entsteht.

2) Pflanzenleim und Pflanzeneiweifs aus Roggen lösen sich, nach Einhof's Versuchen, in dem Wasser auf, womit man einen in Leinen eingebundenen Roggenmehlteig so lange knetet, bis im Tuche zuletzt nur eine weiche, elastische Masse zurückbleibt, die sich auf keine Weise wie jene verhält. Aus dem Wasser setzt sich die Stärke ab, und die darüber stehende Flüssigkeit ist klar weingelb. Wird dieselbe, nach dem Filtriren, bis fast zum Kochen erhitzt, so coagulirt sie und setzt ab *a)* Pflanzeneiweifs in grofsen, weifsen Flokken, die eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit dem frischen Käse aus Milch haben, die aber nach dem Trocknen fast schwarz werden. Wird die geronnene Flüssigkeit filtrirt und zur dünnen Extractdicke abgedampft, so erhält man daraus *b)* den Pflanzenleim, mit Hülfe von Alkohol, womit man so lange digerirt, als er noch auflöst. Die Flüssigkeit wird mit etwas Wasser vermischt und abdestillirt, wobei zuletzt eine schwache Auflösung von Zucker zurückbleibt, in welcher der Pflanzenleim in Gestalt grofser, brauner Flocken schwimmt. Das Flüssige wird abfiltrirt und der Pflanzenleim einige Mal mit heifsem Wasser gewaschen, wobei er zu einer klebrigen, zähen und elastischen Masse zusammenhaftet, ähnlich dem Pflanzenleim aus Waizen, aber weniger elastisch. In kaltes Wasser gelegt, zerfällt er, wird aber das Wasser zum Kochen erhitzt, so geht er wieder in einen Klumpen zusammen, wird zäher und weniger gefärbt, während das Wasser gelb wird. Seine kochendheifs gesättigte Auflösung in Alkohol wird beim Erkalten unklar. Von Wasser wird die Auflösung milchicht, welches wenigstens einen Theil vom aufgelösten niederschlägt. Aether färbt sich von diesem Pflanzenleim gelb, indem er eine Portion von seinem färbenden Stoff auszieht, den Pflanzenleim aber unaufgelöst läfst. In seinem Verhalten zu Säuren und Alkalien gleicht er, so weit Versuche darüber angestellt sind, dem Pflanzenleim aus Waizen.

Digitized by Google

Die Auflöslichkeit des Pflanzenleims aus Roggen beruht auf der Verbindung mit einer Substanz, welche der Alkohol, beim Ausziehen des Pflanzenleims aus dem Rückstande vom eingekochten Wasser, unaufgelöst läfst, und die sich vollkommen wie Gummi verhält. Diese gemeinschaftliche Auflösung von Pflanzenleim und Gummi, aus welcher das Pflanzeneiweifs durch Erhitzen abgeschieden wurde, ist nicht sauer, bekommt aber nach einiger Zeit die Eigenschaft, auf freie Säure zu reagiren. Von zugemischten Säuren trübt sie sich anfangs, klärt sich aber nachher wieder durch Zusatz von mehr Säure. Hiervon macht jedoch die Schwefelsäure eine Ausnahme, denn nach 12 Stunden hat sie einen Theil des aufgelösten Pflanzenleims in Flocken abgeschieden. Die Auflösung wird nicht von den Hydraten der Alkalien, von Baryt- oder Kalk-Wasser, und nicht von schwefelsaurem Eisen gefällt; dagegen aber stark von kohlensaurem Kali, und dieser Niederschlag ist nachher in reinem Wasser auflöslich. Auch von Galläpfelinfusion wird sie gefällt, und dadurch der Pflanzenleim vollkommen abgeschieden.

3) Pflanzenleim und Pflanzeneiweifs aus Gerste. Nach Einhof's Versuchen ist der Pflanzenleim in reifer Gerste so innig mit der Stärke vereinigt, dafs letztere, selbst durch Maceration in einer verdünnten Auflösung von Kalihydrat, nicht völlig davon befreit werden kann.

Einen Theil des Pflanzenleims mit Pflanzeneiweifs erhält man auf gleiche Weise, wie aus Roggenmehl, durch Behandlung mit Wasser, in aufgelöster Gestalt. Das Pflanzeneiweifs wird beim Kochen und Abdampfen abgeschieden, und der Pflanzenleim bleibt, mit Gummi verbunden, in Auflösung, woraus er, wie bei dem aus Roggen, mittelst Alkohol abgeschieden wird, indem dieser den Zucker und Pflanzenleim auflöst und das Gummi zurücklälst. Der so erhaltene Pflanzenleim gleicht dem aus Roggen, ist aber weniger klebrig, und wird auch in geringerer Menge erhalten.

Aus unreifer Gerste dagegen kann der Pflanzenleim

Digitized by Google

leichter abgeschieden werden, wenn man die Gerste in Wasser zerrührt, und die Flüssigkeit dann klar werden läfst, wobei sich Kleye und Stärke zu Boden setzen, und eine unklare, auch in der Ruhe nichts mehr absetzende Flüssigkeit darüber bleibt. Dieselbe wird vorsichtig von der Stärke abgegossen und darnach durch Papier filtrirt, auf welchem sie eine graugrüne Materie zurückläfst, welche Pflanzenleim ist, der sich mit Leichtigkeit in Alkohol auflöst, und daraus sowohl von Wasser als von Galläpfelinfusion gefällt wird. Er verhält sich im Uebrigen zu Alkalien und Säuren, welche denselben auflösen, wie Pflanzenleim. Aus der filtrirten Flüssigkeit schlägt sich durch Aufkochen Pflanzeneiweifs nieder, worauf sie keine bemerkenswerthen Spuren weder von diesem, noch vom Pflanzenleim enthält. — In der gereiften Gerste hat demnach eine nähere Verbindung zwischen Pflanzenleim, Gummi und Stärke statt gefunden, als in der unreifen, aus welcher sich ersterer leichter abscheiden läfst *).

4) Pflanzenleim und Pflanzeneiweifs aus Hülsenfrüchten. Einhof, welcher dieselben zuerst

*) Ich mufs hier eines Bestandtheiles vom Mais (*Zea Mays*) erwähnen, welcher in dieser Getreideart dem Pflanzenleim zu entsprechen scheint, und von Gorham den Namen Zeine erhalten hat. Man erhält ihn durch Behandlung von Maismehl mit Wasser, auf gleiche Weise, wie man aus Waizenmehl Beccaria's Gluten macht; es bleibt hierbei auf dem Tuche eine in Wasser unauflösliche Substanz. Man digerirt dieselbe mit Alkohol, vermischt die Auflösung mit etwas Wasser und destillirt den Alkohol ab. Man erhält dann, mechanisch mit dem übrigbleibenden Wasser gemengt, einen gelben, weichen und biegsamen Körper, welcher grofse Elasticität und Zähigkeit besitzt, und weder Geruch, noch Geschmack hat. Er wird, aufser von Alkohol, auch von Aether aufgelöst; aber Wasser, Säuren und Alkalien wirken wenig darauf. Er unterscheidet sich vom Pflanzenleim hauptsächlich dadurch, dafs er keinen Stickstoff zu enthalten scheint, indem er bei der Destillation kein Ammoniak giebt, und in feuchtem Zustande lange, ohne zu faulen oder übel zu riechen, aufbewahrt werden kann. In fetten Oelen ist er unauflöslich, aber auflöslich in Terpenthinöl. Es geht aus dem Angeführten hervor, dafs das sogenannte Zein im Mais den Pflanzenleim ersetzt. Der Mais enthält aufserdem Pflanzeneiweifs, welches sich beim Erhitzen aus dem Wasser absetzt.

Digitized by Google

wohl bekanntes Beispiel dar. Diese Milch ist keine Auflösung, sondern, wie die Kuhmilch, eine Aufschlämmung von sehr feinen Kügelchen im Wasser, von so geringem Durchmesser, dafs sie durch Seihtuch oder Papier gehen. Gleich wie die Kügelchen in der thierischen Milch aus Käse und einem fetten Oele, der Butter, bestehen, sind diese aus Pflanzeneiweifs und einem fetten vegetabilischen Oele zusammengesetzt. Aber die Pflanzenmilch unterscheidet sich in sofern von der thierischen Milch, dafs sie beim Kochen gerinnt, wobei das Pflanzeneiweifs aus der Flüssigkeit zwar Oel mitreifst, welches aber beim Pressen des Geronnenen ausgedrückt wird, und wovon das noch Zurückbleibende mit Aether oder Alkohol, je nach der verschiedenen Beschaffenheit des Oeles, ausgezogen werden kann; so läfst sich z. B. aus dem Coagulum von Mandelmilch das Oel nur durch Aether, und aus dem Coagulum der Milch von Ricinuskörnern durch Alkohol ausziehen. Das zurückbleibende, ausgepreſste und mit einer von jenen Flüssigkeiten vom Oel befreite Pflanzeneiweifs ist weifs, und wird beim Trocknen durchsichtig und spröde wie Tischlerleim.

Aus der durch Wärme coagulirten Pflanzenmilch erhält man durch Abdampfen und Fällen mit Alkohol noch mehr Pflanzeneiweifs; den Niederschlag wäscht man mit Wasser vom Gummi aus.

Die Pflanzenmilch setzt, wie die Kuhmilch, Rahm ab, welcher nichts anderes als eine Flüssigkeits-Schicht ist, die an diesen Kügelchen reicher ist, als die übrige. Läfst man sie eine Zeit lang stehen, so wird sie sauer und gerinnt dann gänzlich, wobei das leichtere Coagulum oben auf schwimmt. Sie wird von Säuren im Allgemeinen so wie von Galläpfelinfusion coagulirt.

6) Pflanzeneiweifs aus der Milch des Kuhbaums. Der in Amerika in den Gebirgsgegenden von Quito wachsende sogenannte Kuhbaum liefert einen Milchsaft, welcher nach Boussingault und Mariano de Rivero im Aeufseren und Geschmack der Kuhmilch gleicht, und Milchkügelchen enthält, die aus Wachs und

Digitized by Google

einer Pflanzensubstanz bestehen, welche fast mehr Aehnlichkeit mit dem Faserstoff des Blutes, als mit Eiweifs hat. Diese Substanz gerinnt nicht sogleich beim Kochen, weshalb diese Milch auch gekocht werden kann, und dabei, wie die Kuhmilch, auf der Oberfläche eine Haut bildet. Wird sie abgedampft, so fangen bei einer gewissen Concentration Oeltropfen an sich abzusetzen, was so zunimmt, dafs zuletzt das geronnene Pflanzeneiweifs als eine fädige, durchscheinende, braune, harte, nach gebratenem Fleisch riechende Masse in dem geschmolzenen Fett schwimmt. Am besten erhält man jedoch dieses Pflanzeneiweifs, wenn die etwas abgedampfte Milch durch Alkohol gerinnen gemacht, filtrirt und das Unaufgelöste zuerst mit Alkohol gewaschen, und nachher, durch Behandlung mit Aether, vom Wachse befreit wird. Man erhält dasselbe dann in weifsen, biegsamen Klümpchen, die weder Geschmack, noch Geruch haben, und beim Trocknen durchscheinend, gelbbraun und hart werden. In feuchtem Zustand wird es von Chlorwasserstoffsäure, aber nicht von Alkohol aufgelöst.

In dem milchähnlichen Safte von *Carica Papaya* fand Vauquelin eine ganz ähnliche Substanz.

7) Pflanzeneiweifs aus frischen Stengeln und Blättern. Wird eine frische und grüne Pflanze zerquetscht und ausgepreſst, so fliefst eine unklare, grünliche, stark nach Gras riechende Flüssigkeit aus, die nicht leicht von selbst klar wird und unverändert durch's Filtrum geht. Dieselbe enthält wirkliche Milchkügelchen, aber mit grünem Fett, wovon die Milch die Farbe hat, statt dafs sie sonst weifs ist. Diese Milchkügelchen können entweder durch Erwärmung bis $+60°$ bis $70°$, oder durch Zusatz von Alkohol, einer Säure, einem Alkali, einem Salze u. s. w. abgeschieden werden *). Nach der Gerinnung in der

*) Einhof fand, dafs der ausgepreſste Saft von grünem Erbsenstroh zuerst ein grünliches Satzmehl absetzte, welches Stärke war, und dafs nachher aus der abgegossenen unklaren Flüssigkeit durch Gerinnen die hier in Rede stehende Substanz erhalten wurde.

Digitized by Google

Wärme kann die Flüssigkeit filtrirt werden, wobei sie das grüne Coagulum auf dem Papiere zurückläfst. Es besitzt nun den ganzen Grasgeruch, wovon die Flüssigkeit kaum noch Spuren zeigt. Es mischt sich nun wieder leicht mit Wasser, kann aber immer wieder durch Filtriren abgeschieden werden. Es besteht aus Pflanzeneiweifs, verbunden mit einem grünen wachsartigen Fett, welches sich mit Alkohol, oder besser mit Aether ausziehen läfst. Etwas bleibt immer zurück und ertheilt dem erhaltenen Pflanzeneiweifs eine schwach grünliche Farbe. Nach dem Trocknen ist letzteres schwarz; es hat im Uebrigen alle schon oben erwähnten Eigenschaften des Pflanzeneiweifses, enthält aber losgeriebene Theile vom Holze der Pflanze, welche bei Behandlung des Eiweifses mit kaustischem Kali unaufgelöst bleiben.

Macht man die ausgepreſste grüne Milch mit Säuren gerinnen, so wird ihre grüne Farbe zerstört und wird grau.

Die ausgepreſste grüne Pflanze, mit Wasser und Spiritus extrahirt, enthält geronnenes Pflanzeneiweifs, welches man durch Behandlung mit einer verdünnten Kaliauflösung, aus welcher das Eiweifs durch Säuren gefällt werden kann, erhält.

Der Saft von farblosen, zerriebenen und ausgepreſsten Wurzeln, z. B. Kartoffeln, Runkelrüben, Rüben, gelben Rüben u. s. w., setzt beim Erhitzen ein ziemlich starkes Coagulum eines käseähnlichen Pflanzeneiweifses ab, in seinem Verhalten ähnlich dem aus Waizen und emulsionbildenden Saamen.

Pflanzenleim und Pflanzeneiweifs haben keine andere Anwendung, als dafs sie in Verbindung mit anderen Pflanzenstoffen zur Nahrung dienen. Sie bewirken, dafs das Brod und im Allgemeinen alle aus dem Getreide bereiteten Speisen für Menschen und Thiere vollkommen nährend sind, weil sie jenes stickstoffhaltige Material enthalten, während dagegen z. B. Kartoffeln, welche sehr wenig Pflanzeneiweifs und keinen Pflanzenleim enthalten, nicht hinreichend nährend sind, aufser in Verbindung mit

Digitized by Google

einer gewissen Portion animalischer Nahrung. Das Pflanzeneiweifs in den grünen Pflanzen macht dieselben natürlicherweise für pflanzenfressende Thiere mehr nährend; ob aber diese aus dem Pflanzeneiweifs alles Material für die stickstoffhaltigen Bestandtheile ihres Körpers hernehmen, ist nicht ausgemacht. Die Versuche, pflanzenfressende, junge und im Wachsthum begriffene Thiere nur mit Stärke und Zucker oder mit stickstofffreien Stoffen zu nähren, würden gewifs Resultate von sehr grofsem Interesse geben.

Pollenin.

Der Saamenstaub der Pflanzenblüthen enthält eine eigenthümliche vegetabilisch-animalische Substanz, welche weder Pflanzeneiweifs noch Pflanzenleim ist, welche aber unter ihren Bestandtheilen Stickstoff hat, und also bei der Destillation Ammoniak giebt. Der Hauptcharakter dieser Substanz ist ihre Unauflöslichkeit in den meisten Auflösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, kaustischem und kohlensaurem Alkali, so wie ihre Eigenschaft, mit grofser Lebhaftigkeit zu brennen. Es ist nämlich diese Substanz, welche die explosionsähnliche Flamme bewirkt, wenn das sogenannte Lycopodium (der Saamen von *Lycopodium clavatum*) einen brennenden Körper berührt. Fourcroy und Vauquelin lenkten zuerst die Aufmerksamkeit auf diesen Stoff bei einer Analyse des Saamenstaubs der Datteln. Bucholz gab, bei einer Untersuchung des erwähnten Saamen von Lycopodium, mehrere seiner Eigenschaften an, und John bestimmte ihn als einen eigenen Pflanzenstoff, und nannte ihn Pollenin, von *Pollen* (Saamenstaub).

Man erhält es am besten aus dem im Handel vorkommenden Lycopodium, indem man es mit Wasser, Alkohol, und zuletzt mit einer Auflösung von Kalihydrat extrahirt; hierbei wird nach einander Zucker, Extract und fettes Oel ausgezogen, und es bleiben zuletzt 89,5 Proc. Pollenin, mit Beibehaltung der gelben Farbe des Saamenstaubes, seiner Pulverform und Brennbarkeit, übrig.

Digitized by Google

Läfst man es in feuchtem Zustand auf einer Stelle, wo es nicht trocknen kann, so fault es mit übelriechender Ammoniak-Entwickelung, und nimmt zuletzt den Geruch von faulem Käse an. Salpetersäure zersetzt dasselbe, wie den Pflanzenleim, in Aepfelsäure, Oxalsäure, bittere Materie und Talg. Nach Fourcroy ist das Pollenin von Datteln in geringer Menge in Chlorwasserstoffsäure mit grüngelber Farbe auflöslich, und daraus durch Alkali als gelbes Pulver fällbar. Beim Kochen mit concentrirtem kaustischen Kali wird es zerstört und entwickelt Ammoniak.

In Aether und in Terpenthinöl ist es unauflöslich.

Fette Oele.

Die fetten Oele kommen im Pflanzenreich vorzüglich in den Saamen vor, und sind dann in den Saamenlappen enthalten, fehlen aber in der Substanz der Plumula und Radicula. In den Oliven ist das Oel in dem den Kern umgebenden Fleisch enthalten. Eine einzige Wurzel, nämlich von *Cyperus esculentus*, enthält fettes Oel; aber die wachsähnlichen Oele finden sich auch in mehreren anderen Theilen von Pflanzen, z. B. im Safte, in dem sie mit Pflanzeneiweifs grünes Satzmehl bilden, im Saamenstaub, und oft bilden sie einen Ueberzug auf Blättern und Früchten.

Die fetten Oele werden gewöhnlich durch Auspressen der zerquetschten Saamen erhalten, indem man diese in einen Sack von starkem Leinen bringt und zwischen Metallplatten mittelst eines Schraubenapparats preſst. Ein grofser Theil der Saamen giebt bei gewöhnlicher Temperatur Oel, und dieses ist das reinste und beste. Um aber die ganze Menge davon zu bekommen, mufs das Auspressen bei einer höheren Temperatur geschehen. Zu diesem Endzweck wird die Saamenmasse, so stark sie es vertragen kann, vorsichtig erhitzt und zwischen den vorher erwärmten Platten ausgepreſst. Durch dieses Verfahren erlangt das Oel eine gröfsere Flüssigkeit, es gerinnt da-

Digitized by Google

dadurch das Eiweifs in emulsionbildenden Saamen, welches sich dadurch besser vom Oele trennt, und es trocknet dadurch in schleimigen Saamen der Schleim aus; es hat aber dagegen das Unvortheilhafte, nicht selten die Beschaffenheit des Oels zu verändern, theils dadurch, dafs die Saamen gelinde angebrannt werden, theils dadurch, dafs das heifse Oel aus dem Saamen Stoffe aufnimmt, welche nicht in das kalt ausgepreſste übergehen, und wodurch das Oel viel eher ranzig wird und verdirbt. Das Gerinnen des Pflanzeneiweifses und das gröfsere Flüssigwerden des Oeles wird schon bei $+100°$ erreicht; man schreibt deshalb vor, die zerstofsene Saamenmasse im Dampfbade und die Platten in kochendem Wasser zu erhitzen, und dann, wenn die Masse durch und durch $+100°$ erlangt hat, sie schnell unter die Presse zu bringen und das Oel auszudrücken. — Bisweilen scheidet man fettes Oel auch durch Kochen in Wasser aus, wobei sich das Oel auf dem Wasser ansammelt.

Die Menge von Oel ist bei den verschiedenen Saamen, und vielleicht auch bei derselben Art, je nach der Witterung und dem Klima, sehr ungleich. Die Wallnufskerne enthalten ihr halbes Gewicht Oel, die Saamen von *Brassica oleracea* und *campestris* $\frac{1}{3}$, und die Varietät von *Brassica campestris*, welche Reps heifst, $\frac{2}{5}$, Mohnsaamen $\frac{47}{100}$, Hanfsaamen $\frac{1}{4}$ und Leinsaamen $\frac{1}{5}$.

Die fetten Oele haben im ersten Augenblick keinen Geschmack, sondern sind nur, wie auf den Fingern, durch ihre Schlüpfrigkeit auf der Zunge bemerkbar. Die meisten haben den Geruch der Pflanze, wenigstens so lange sie frisch sind. Sie zeigen weder alkalische noch saure Reaction. Ihr specifisches Gewicht ist geringer, als das des Wassers, auf dem sie folglich schwimmen; es wechselt ab zwischen 0,918 und 0,936. Auf Papier getropft, durchdringen sie dasselbe, machen es durchscheinend oder machen darauf, wie man es nennt, Fettflecke. Auch ihre Consistenz ist sehr verschieden, wie man aus der des Wachses sieht, welches erst bei $+68°$ schmilzt, und der des Leinöls, welches sich noch bei $-20°$ flüssig erhält.

Digitized by Google

Eine und dieselbe Saamenart enthält gewöhnlich Oele von verschiedener Schmelzbarkeit, so dafs sich durch Abkühlung des Oeles ein Theil zum Erstarren bringen läfst, während sich ein anderer Theil flüssig erhält. Chevreul, welcher diesen Umstand zuerst bemerkte, nahm an, dafs die Oele aus zweien bestünden, nämlich einem schwerer schmelzbaren talgähnlichen, welches er Stearin (von στιαρ, Talg) nannte, und einem leichter schmelzbaren, bei gewöhnlicher Luft-Temperatur flüssigen, welches er Elain (von ελαιον, Oel) nannte, was er nachher in Olein umänderte. Es ist gewifs von Wichtigkeit, diese ungleich leichtschmelzbaren Arten von Fett, aus denen ein ausgepreſstes Oel gemischt sein kann, zu unterscheiden; aber kein Umstand kann verbürgen, dafs es nicht mehr als zwei Oele von ungleicher Schmelzbarkeit enthalten könne. Um wenigstens das am schwersten schmelzbare von einem leichtschmelzbaren zu trennen, hat man mehrere Methoden. Entweder wird das Oel künstlich abgekühlt, so dafs ein Theil davon gesteht und sich ausscheidet, den man auf Löschpapier nimmt und zwischen erneuertem Papier so lange auspreſst, als es noch fett wird; der darauf zurückbleibende Theil ist Stearin. Aus dem Papier kann das Elain erhalten werden, wenn es mit Wasser gekocht wird, wobei das Oel auf der Oberfläche schwimmt und das durchnäfste Papier im Wasser zu Boden sinkt. Oder man löst das Oel in kochendem Alkohol auf, woraus sich das Stearin beim Erkalten niederschlägt, und das Elain mit weniger Stearin im Alkohol bleibt; durch behutsames Abdampfen erhält man noch mehr Stearin, und hierauf das Elain, wenn man die Auflösung mit etwas Wasser vermischt und den Alkohol abdampft. Indessen enthalten beide kleine Einmengungen von einander. Das Elain erhält man auch durch Digestion mit ungefähr halb so viel kaustischem Natron, als zu seiner Auflösung erforderlich ist; hierbei verwandelt sich zuerst das Stearin in Seife und hernach eine Portion Elain; das übrigbleibende ist reines Elain. Diese Trennungs-Methode glückt indessen nur mit frischen und kalt ausgepreſsten Oelen. Diese bei-

Digitized by Google

den Bestandtheile der fetten Oele sind in ungleichen Oelen nicht von gleicher Beschaffenheit, und der Unterschied zwischen den Oelen besteht keineswegs in einer ungleich proportionirten Vermischung von Stearin und Elain, auch haben diese in ihrem getrennten Zustande nicht dieselben Schmelz- oder Erstarrungs-Punkte, sondern das, was in einem, bei gewöhnlicher Luft-Temperatur festen, fetten Oel Elain ist, könnte Stearin bei einem mehr leichtschmelzbaren Oele sein.

Die Oele können in verschlossenen Gefäßen sehr lange, ohne Veränderungen zu erleiden, aufbewahrt werden; aber beim Zutritt der Luft verändern sie sich nach und nach. Gewisse Oele werden dicker und trocknen zuletzt zu einer durchsichtigen, gelblichen und weichen Substanz ein, die gewöhnlich anfangs eine Haut auf der Oberfläche des Oels bildet, und dadurch um so länger das darunter befindliche Oel schützt. Diese nennt man trocknende Oele, und man benutzt diese Eigenschaft zur Bereitung von Firnissen und zum Oelmalen. Andere dagegen trocknen nicht, werden aber dick, weniger brennbar und nehmen einen widrigen Geruch an, was man Ranzigwerden nennt, und wobei sie die Eigenschaft bekommen, sauer zu reagiren und beim Schmecken ein kratzendes Gefühl im Halse zu erregen. Die Ursache hiervon ist eine im Oele gebildete oder entwickelte Säure, welche grofsentheils weggenommen werden kann, wenn das Oel mit etwas Talkerdehydrat und Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde, oder so lange gekocht wird, bis es die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen, verloren hat. Diese beim Ranzigwerden entwickelte Säure ist bei den vegetabilischen Oelen wenig oder nicht untersucht, ich werde deshalb hier weiter nichts darüber sagen, und beim thierischen Fett darauf zurückkommen. Man schreibt sie gewöhnlich fremden, im Oele aufgelösten Materien zu.

Bei den Veränderungen, welche die Oele so erleiden, nehmen sie nach und nach das mehrfache ihres Volums Sauerstoff aus der Luft auf. De Saussure führt an, dafs eine Schicht von Nufsöl, welche er 8 Monate lang über Quecksilber in Sauerstoffgas liefs, davon ihr

Digitized by Google

dreifaches Volum aufgenommen hatte; aber nach Verlauf dieser Zeit begann eine schnellere Absorbtion, so dafs sie innerhalb 10 Tagen ihr 60faches Volum aufnahm; dieſs nahm wieder ab und hörte nach 3 Monaten auf, wo das Oel 145 Volume Sauerstoffgas absorbirt hatte. Diese stärkere Absorbtion fand zu Anfang August's statt, wobei also eine höhere Temperatur der Luft Theil nahm, wobei kein Wasser gebildet wurde, sich aber 21,9 Volume Kohlensäuregas entwickelten, das Oel auf eine anomale Weise verändert wurde, sich in eine gelatinöse Masse umwandelte und auf Papier keine Fettflecke mehr gab. Das Wallnufsöl gehört zu den trocknenden Oelen, und wir haben ein entsprechendes Beispiel in der erhöhten Temperatur, welche entsteht, wenn Wolle mit Leinöl, welches ebenfalls zu den trocknenden gehört, eingeschmiert und die Masse in Haufen zusammengelassen wird, wobei sie sich oft entzündet, und auf diese Art schon viele Tuchfabriken zerstört hat. Es ist wahrscheinlich, dafs eine solche schnelle Sauerstoff-Absorbtion die Ursache dieser Temperatur-Erhöhung sei.

Fette Oele sind in Wasser ganz unauflöslich. Wenn man sie damit schüttelt, so wird das Gemenge unklar, aber nachher schwimmt das Oel wieder obenauf und das Wasser bleibt darunter. Dieſs dient oft als Reinigungsmethode der Oele, indem dabei das Wasser Pflanzenstoffe aufnimmt, welche das Oel theils aufgelöst, theils aufgeschwemmt enthält. Man pflegt zu diesem Endzweck in einem Butterfasse das Oel so lange mit immer erneuertem Wasser zu schlagen, als dieses noch etwas daraus aufnimmt. Das Oel schliefst, nach dieser Behandlung, Wasser ein, welches durch gelindes Erwärmen in Berührung mit der Luft ausgetrieben werden mufs. Die Oele werden wenig von Alkohol aufgelöst, indessen mehr von warmem als von kaltem. Nur wenige, wie z. B. Ricinusöl, werden davon auch in der Kälte aufgelöst. Dagegen ist Aether ein gutes Auflösungsmittel für dieselben, und man bedient sich desselben bei Analysen ölhaltiger Pflanzenstoffe zur Ausziehung des Oeles, welches man durch Abdestillirung des Aethers wieder erhält.

Digitized by Google

Die fetten Oele sind nicht flüchtig. Werden sie erhitzt, so können sie eine ziemlich hohe Temperatur vertragen, ehe sie sich zu zersetzen anfangen, was mit Kochen geschieht, wobei es aber nicht das Oel ist, welches in Gas aufsteigt, sondern flüchtige Producte von seiner Zersetzung. Diese beginnt zwischen +300° und 320°, und erfordert nachher eine immer höhere Temperatur. Die Producte davon sind anfangs Wasserdämpfe, hierauf ein flüchtiges, sich leicht entzündendes Oel, wodurch ein kochendes Oel leicht in Brand geräth, und dabei kommen auch Kohlenwasserstoffgas und Kohlensäuregas. Wenn unsere Oellampen vermittelst eines Dochtes brennen, so saugt der Docht Oel ein, welches in demselben kocht; das dabei sich bildende flüchtige, brenzliche Oel brennt und bildet die Flamme, an der auch die brennbaren Gase Theil haben. Das Oel schäumt sehr beim Kochen, wird dick und kocht gern über, wenn es nicht in einem, im Verhältniss zur Oelmenge, sehr grofsen Gefäfs behandelt wird. Die Producte seiner Zerstörung sind indessen nach der ungleichen Temperatur, wobei sie geschieht, sehr verschieden. Vermischt man Oel mit Sand oder läfst man frischgeglühte, kleine Ziegelsteinstücke Oel einsaugen und legt sie nun in einen Destillationsapparat, so entsteht kein Schäumen, und man kann die Temperatur, so schnell man will, ungehindert erhöhen; es entsteht dann eine Menge brenzliches Oel (Ziegelsteinöl), wovon ich bei der Zerstörung der Pflanzenstoffe durch trockne Destillation noch weiter sprechen werde. Wird Oel in ein glühendes, Ziegelsteinstücke enthaltendes Gefäfs getropft, so wird der gröfste Theil in ölbildendes Gas und andere gasförmige Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff verwandelt, wie ich bei derselben Gelegenheit beschreiben werde.

Die Erscheinungen bei der Destillation fetter Oele sind neuerlich von Dupuy, so wie von Bussy und Lecanu näher studirt worden. Der erstere setzte Baumöl in einem Destillationsapparat einer Temperatur aus, welcher der, wobei das Oel in's Kochen kommt, nahe war, und unterhielt diese Temperatur so lange, als noch etwas überdestillirte. Es zeigte sich ein weifser Dampf, welcher

Digitized by Google

sich im Retortenhalse zu einer Flüssigkeit condensirte und in die Vorlage herabfloſs, wo sie erstarrte, und nach Verlauf von 5 Tagen war das Oel überdestillirt. 0,765 davon bestand aus einem festen Fett, 0,235 aus einem flüssigen, brenzlichen Oel, und die Retorte enthielt 0,0367 Kohle. Hier war demnach eine Gewichtszunahme entstanden, die wahrscheinlich von aus der Luft aufgenommenem Sauerstoff herrührte. Das feste Fett war ein Gemenge von Oelsäure und Margarinsäure, oder derselben Art von Säuren, in welche die Oele bei dem Seifenbildungs-Prozeſs verwandelt werden, und enthielt zugleich einen eigenen flüchtigen Stoff, welcher die Nase und die Augen reizte. Auſser diesen beiden Säuren hatten sich noch zwei andere gebildet, welche bei Behandlung der Destillationsproducte mit Wasser, so lange als dieses noch sauer wurde, erhalten wurden. Wurde dieses Wasser destillirt, so war es von einer eigenen flüchtigen Säure sauer, die nicht weiter untersucht ist, als daſs sie zu derselben Klasse von flüchtigen Säuren gehörte, welche gewöhnlich aus thierischem Fett entstehen, und die ich an ihrem Orte beschreiben werde. Am nächsten kam sie der Phocensäure. Der Rückstand in der Retorte enthielt eine durch Oelsäure verunreinigte Benzoësäure oder, wie man sie genannt hat, Fettsäure.

Bussy und Lecanu destillirten Mohnöl bei einer Temperatur, welche das Oel beständig in gelindem Kochen erhielt. Sie beobachteten dabei, daſs wenn $\frac{1}{3}$ vom Fette übergegangen ist, das Dessillationsproduct bei gewöhnlicher Temperatur feste Form hat und bei $+20°$ weich ist. Das so übergehende feste Fett enthält einen flüchtigen, übelriechenden Stoff, welcher Nase und Augen reizt, und welcher Versuche mit den Destillationsproducten von Fett so äuſserst unangenehm macht. Die Hauptmasse davon besteht aus Margarinsäure, Oelsäure und Benzoësäure, und löst man sie in einer schwachen Lauge von kaustischem Kali auf, so bleibt ein gelbes Oel zurück, das bei der Destillation in ein flüchtigeres farbloses, und in ein wenig flüchtiges gefärbtes zerfällt. Keins davon ist

Digitized by Google

sauer oder kann mit Salzbasen verbunden werden. — Nach dem festen Fette geht ein brenzliches Oel über, welches nichts von dem übelriechenden Stoff enthält, grünlich ist und sich durch Zutritt der Luft sehr schnell verändert, indem es braun und undurchsichtig wird. Es brennt mit klarer Flamme, wird wenig von Alkohol aufgelöst, wird nicht von kaustischem Alkali angegriffen, und kann ohne Rückstand überdestillirt werden. Es erhält sich bei 0° flüssig. Zuletzt, wenn sich nichts mehr von diesem Oele bildet, fängt die Retorte am Boden an zu glühen und erfüllt sich mit einem gelben Gas, welches sich im Retortenhalse zu einer gelben, durchsichtigen, dem Realgar nicht unähnlichen Materie condensirt. Dieses rothgelbe Fett besitzt weder Geschmack noch Geruch, schmilzt in kochendem Wasser, wird von kochendem Alkohol aufgelöst und schlägt sich daraus beim Erkalten wieder nieder. Es wird von kaltem Aether aufgelöst. Während des Destillationsprozesses bilden sich auch Gase. Diese sind zu Anfang am häufigsten, und bestehen aus Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, welche letztere sich in einem abnehmenden Verhältniſs bildet.

Die Oele vereinigen sich mit mehreren der einfachen Körper. Im Kochen lösen sie Schwefel auf. 4 Th. Leinöl lösen 1 Th. Schwefel auf, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und starkem Aufschäumen der Masse, die zuletzt rothbraun, dick, schwerflüssig und unangenehm riechend wird. 1 Th. Schwefel, im Kochen in 6 Th. Leinöl aufgelöst, bildet den in der Pharmacie sogenannten *Balsamum sulphuris simplex*. Wird der Schwefel bei einer sehr gelinden Hitze, ohne Kochen und bis nichts mehr vom Oele aufgenommen wird, aufgelöst, so schieſst der Schwefel beim Erkalten wieder in spitzen, octaëdrischen Krystallen an. Bei einer höheren Temperatur zersetzt der Schwefel das Oel; wird die Auflösung destillirt, so entsteht Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, vermischt mit brenzlichem Oel. Auch Phosphor wird vom Oel aufgelöst. 1 Th. Phosphor bedarf 36 Th. kalten Oels, und von warmem wird er in etwas gröſserer

Digitized by Google

Menge aufgelöst, woraus der Ueberschuſs sich beim Erkalten absetzt und zwar bisweilen krystallisirt. Die Auflösung riecht nach Phosphor und leuchtet im Dunkeln. Ein oder einige Tropfen flüchtigen Oels zugesetzt, machen diese beiden Eigenschaften verschwinden. Auch Selen löst sich im Oel auf, und giebt eine Auflösung, die im Durchsehen klar, aber bei auffallendem Lichte unklar und röthlich ist. Chlor und Jod werden von den Oelen aufgelöst, was aber mit einer Zersetzung verbunden zu sein scheint; es bilden sich Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure, die nachher als Säuren auf das Oel wirken, wodurch es gröſsere Consistenz bekommt und zuletzt hart wie Wachs wird.

Die Säuren, wenigstens die stärkeren, zerstören die Zusammensetzung der Oele und erzeugen damit mehrere andere Körper, in welche die Oele vornehmlich sowohl bei der Destillation, als bei der Behandlung mit Alkali verwandelt werden, nämlich die drei verschiedenen Säuren: Talgsäure, Margarinsäure und Oelsäure. Vermischt man Schwefelsäure mit einem fetten Oel, mit der Vorsicht, daſs sich die Masse nicht erwärmt, so löst sich das Oel in der Schwefelsäure zu einer braunen, dickflieſsenden Flüssigkeit auf, welche von Wasser zersetzt wird, indem es daraus das aufgelöste Oel in verändertem Zustand niederschlägt. Die saure Flüssigkeit enthält auſser Schwefelsäure eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einer organischen Materie, welche Chevreul Acide sulfoadipique nennt, und die durch die reducirende Wirkung des Fettes auf die Schwefelsäure gebildet ist. Das gefällte Fett bildet mit darauf gegossenem frischen Wasser eine Emulsion, die durch Zusatz von einer Basis wieder zersetzt wird, und aus den drei eben erwähnten fetten Säuren und einer Portion Acide sulfoadipique besteht. Chevreul glaubt dabei unter den Producten von der Einwirkung der Säuren auch Scheele's süſses Prinzip, oder, wie wir es nennen, Oelzucker, den ich bei den Producten des Seifenbildungs-Prozesses beschreiben werde, gefunden zu haben. — Wird die Verbindung von Schwe-

Digitized by Google

felsäure mit Oel erhitzt, so entwickelt sich schweflichte Säure, die Masse verkohlt, und zuletzt bleibt Kohle, gemengt mit künstlichem Gerbstoff, zurück. Salpetersäure verändert die Oele ungefähr auf gleiche Weise wie die Schwefelsäure, wird aber die concentrirte Säure mit dem Oel vermischt, so erhitzt sich das Gemische und bricht bisweilen in Flammen aus. Wird Oel mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so entsteht zuletzt auch Aepfelsäure, Oxalsäure und die gewöhnlichen Producte von der Einwirkung der Säure auf Pflanzenstoffe. Mehrere Pflanzensäuren lösen sich in den Oelen auf, ohne sie aber sichtbar zu verändern. Arsenichte Säure wird von fetten Oelen aufgelöst, die davon schwerer, dickflüssiger und von Farbe heller werden.

Mit den Salzbasen gehen die Oele Verbindungen ein, wobei sie, auf gleiche Weise wie von den Säuren, zersetzt werden, und Talgsäure, Margarinsäure, Oelsäure und Oelzucker hervorbringen. — Das Product ihrer Vereinigung mit Kali und Natron wird Seife genannt. Ich werde, nach Abhandlung der fetten Oele, den Seifenbildungs-Prozefs und die dabei entspringenden neuen Körper besonders beschreiben, und will hier mit der Beschreibung des Verhaltens der Oele zu anderen Reagentien fortfahren. Kaustisches Ammoniak verwandelt die Oele sehr schwierig und langsam in Seife, es vereinigt sich aber mit denselben zu einer milchichten Flüssigkeit, welche Liniment genannt und in der Heilkunde angewendet wird. Aus dieser Verbindung wird das Oel von Wasser unverändert abgeschieden. Nach längerer Zeit wird es indessen wie von den fixen Alkalien verändert.

Die Oele verbinden sich mit mehreren Salzen. Wird ein fettes Oel mit kohlensaurem Kali oder Natron gekocht oder geschüttelt, so entsteht eine milchähnliche Flüssigkeit, welche sich nicht klärt, und aus welcher Säuren das Oel wieder abscheiden, indem sie sich mit dem Alkali verbinden und die Kohlensäure austreiben. Die butterartigen Oele und Wachs erzeugen diese Verbindung erst in der Temperatur, wobei sie flüssig sind. Kochsalz wird in geringer

Digitized by Google

Menge von fetten Oelen aufgelöst. Auch basische Kupferoxydsalze, z. B. Grünspahn, und selbst Kupferoxyd werden von den Oelen mit grüner Farbe aufgelöst, aber ohne dafs davon das Oel in Seife verwandelt wird. Sie verbinden sich mit Chlorphosphor, Chlorschwefel, Chlorarsenik, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Sie lösen ferner mehrere vegetabilische Salzbasen auf, wie Morphin, Cinchonin, Chinin, Strychnin und Delphinin.

Zu Gasen verhalten sie sich wie die Flüssigkeiten im Allgemeinen. Die Gase werden in ihre Poren aufgenommen, und wieder von Wärme und anderen Gasen, oder unter der Luftpumpe ausgetrieben; aber wegen ihrer Consistenz nehmen sie dieselben nur schwierig auf, und lassen sie nur schwierig wieder fahren. Nach de Saussure nimmt Baumöl bei $+18°$ Temperatur $1\frac{1}{2}$ Mal sein Volum sowohl von Stickstoffoxydulgas, als von Kohlensäuregas auf. Von Stickstoffoxydgas absorbiren sie viel, werden davon dicker und nehmen an specifischem Gewicht zu. Von ölbildendem Gase nimmt Baumöl das 1,22fache seines Volums auf. Arsenikwasserstoffgas nehmen sie in geringer Menge auf, verdicken sich dadurch und werden dunkler.

Die Oele durchdringen leicht die Körper, womit sie in Berührung kommen, und benetzen sie stark; sie erweichen sie aber nicht, wie Wasser. Wenn man mit Oel Leder und dergleichen einschmiert, um es mittelst des Oels weich und geschmeidig zu erhalten, so mufs man es, wenn es hart geworden ist, zuvor in Wasser aufweichen, und beim Trocknen dann mit dem Oele einschmieren; das Oel nimmt dann die vorher vom Wasser geöffneten Poren ein. Das Oel hat ein grofses Bestreben, sich in Thon einzuziehen, ohne dafs diefs auf einer chemischen Verbindung beruht; man pflegt daher Oelflecke auf Papier, auf den Kleidern oder selbst im Fufsboden mit Pfeifenthon zu belegen, den man vorher mit Wasser oder Spiritus zu einem steifen Teig gemacht hat. Beim Trocknen saugt der Thon das Oel ein, so dafs alle Spuren da-

Digitized by Google

von verschwinden; und mit blofs trocknem Thon, den man oft erneuert, nimmt man Oelflecke von solchen Dingen weg, die nicht nafs gemacht werden dürfen, wie z. B. Papier. Es versteht sich, dafs der Oelfleck nicht alt sein darf, weil sich sonst das Oel mit der Zeit verändert hat, und dann nicht mehr vom Thon ausgezogen wird.

Die Zusammensetzung der Oele ist viel weniger variirend, als die vieler anderer, zu einem und demselben Genus gehörender Stoffe. Ihre atomistische Zusammensetzung hat nicht bestimmt werden können, da sie sich nicht ohne Zersetzung mit anderen Körpern vereinigen lassen, und also das Gewicht ihres Atoms nicht bestimmt werden konnte. Ueberdiefs ist es nicht möglich, sie jemals in absolut reinem Zustand zu bekommen. Gay-Lussac und Thénard, so wie de Saussure, sind es vorzüglich, welche bis jetzt fette Oele analysirt haben, und ich will hier folgende Zusammenstellung ihrer Resultate geben.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	
Leinöl	76,01	11,35	12,64	—	Saussure.
Nufsöl	79,77	10,57	9,12	0,54	—
Ricinusöl . . .	74,18	11,03	14,79	—	—
Baumöl	77,21	13,36	9,43	—	G. L. u. Th.
Stearin von Baumöl	82,17	11,23	6,30	0,30	Saussure.
Elain von Baumöl	76,03	11,54	12,07	0,35	—
Mandelöl . . .	77,40	11,48	10,83	0,29	—
Piney-Talg . .	77,00	12,30	10,70	—	Babington.
Weifses Wachs .	81,61	13,86	4,53	—	Saussure.
Desgleichen . .	81,79	12,67	5,54	—	G. L. u. Th.

Man findet aus dieser Uebersicht, dafs die schwerschmelzbareren Fettarten den meisten Kohlenstoff und den wenigsten Sauerstoff enthalten, und de Saussure nimmt, auf seine Versuche gestützt, an, dafs die Oele in Alkokol in dem Grade auflöslicher seien, als sie mehr Sauerstoff enthalten.

Digitized by Google

Die Anzahl der fetten Oele im Pflanzenreich ist nicht zu berechnen; aber mehrere dieser Oele werden zu technischem und medicinischem Behuf bereitet und angewendet, weshalb ich die vorzüglichsten davon insbesondere abhandeln werde. Ich werde sie in 3 Abtheilungen bringen, nämlich in trocknende, nicht trocknende und in feste.

α) Trocknende Oele.

Leinöl wird aus dem Leinsaamen (von *Linum usitatissimum*) gewonnen. Das beste ist das durch kaltes Auspressen erhaltene. Es ist hellgelb; das in der Hitze ausgepreſste ist braungelb und wird leicht ranzig. Es hat einen eigenen schwachen Geruch und Geschmack. Sein spec. Gewicht variirt zwischen 0,928 und 0,932. De Saussure fand es bei $+12°=0{,}9395$, bei $+25°=0{,}93$, bei $+50°=0{,}9125$ und bei $+94°=0{,}8815$. Bei $-20°$ nimmt es eine blassere Farbe an, ohne Stearin abzusetzen oder zu erstarren. Es wird von 5 Th. kochenden und 40 Th. kalten Alkohols, so wie von 1,6 Th. Aethers aufgelöst.

Das Leinöl ist eines der am meisten angewendeten Oele, und wird vorzüglich zu Firnissen und zum Oelmalen benutzt. Einen solchen Firniſs erhält man, wenn Leinöl in einem glasirten Topf 3 bis 6 Stunden lang über Feuer bei einer Temperatur gehalten wird, wobei es nur ganz gelinde kocht. Auf jedes Quart Oel mischt man 1 bis 2 Loth feingeriebene Bleiglätte und $\frac{1}{2}$ Loth Zinkvitriol zu. Je gelinder und länger anhaltend die Hitze ist, um so besser trocknend und weniger dunkel wird der Firniſs. — Durch diese Operation durchläuft das Oel in einer kurzen Zeit die Veränderungen, welche während seines Eintrocknens vor sich gehen, so daſs es nun, in dünnen Lagen aufgetragen, in 24 Stunden trocknet. Es wird dabei eine geringe Portion Bleioxyd im Oel aufgelöst, und kann dadurch zur gröſseren Neigung zu trocknen beitragen; das meiste aber wird partiell reducirt, und findet sich auf dem Boden des Kochgefäſses als ein dunkelgraues Pulver, das abgeseiht werden muſs. Man kann so durch längere Zeit fortgesetztes Kochen das Oel so weit

Digitized by Google

bringen, daſs es beim Erkalten fast erstarrt; man macht es dann durch Auflösung in Terpenthinöl flüssig. Die gewöhnliche Buchdruckerschwärze wird aus Leinöl gemacht. Das Oel wird hierzu eine Zeit lang gekocht, so lange nämlich, bis der immer dicker und stinkender werdende Dampf zeigt, daſs sich der Firniſs gebildet hat. Während des Kochens wird eine Zeit lang gut ausgetrocknetes Brod an hölzernen Spieſsen in das Oel gehalten, wodurch das Gelbwerden der Schwärze auf dem Papier verhindert werden soll. Nach gehörigem Einkochen wird der Kessel vom Feuer genommen, der Deckel geöffnet und das Oel durch einen in den Dampf gehaltenen brennenden Spahn angezündet. Es wird so, unter stetem langsamen Umrühren etwa 5 Minuten brennen gelassen, und die Flamme dann, wenn sie nicht von selbst verlischt, durch Auflegung des Deckels ausgelöscht. Der Kessel wird dann durch Eingraben in die Erde schnell abgekühlt. Nach dem Erkalten wird dem Oel gut durchgebrannter Kienruſs zugemischt, und so lange damit gerührt, bis keine Klümpchen von Kienruſs in der Farbe mehr zu sehen sind.

Leinöl, welches lange in einer halbgefüllten Flasche gestanden hat, wird dick und trocknet dann weniger leicht. Es wird dann von Alkohol bedeutend leichter als das frische Oel aufgelöst, und diese Auflösung wird mit Vortheil zu den hellen Lackfirnissen gemischt, um die Sprödigkeit des Harzüberzugs zu vermindern.

Zu Bleiweiſs und hellen Farben wird das Leinöl ohne vorhergegangenes Kochen angewendet. Es trocknet dann um so langsamer, verdirbt aber nicht die Klarheit der Farbe.

Wallnuſsöl wird aus den Kernen der Wallnüsse *(Juglans regia)* gewonnen. Frisch ist es grünlich, wird aber mit der Zeit blaſsgelb. Sein spec. Gewicht ist, nach de Saussure, bei $+12°=0{,}9283$, bei $+25°=0{,}9194$, bei $+94°=0{,}871$. Es ist ohne Geruch, und hat einen angenehmen Geschmack. Es trocknet besser als Leinöl, und wird deshalb in der feineren Oelmalerei statt jenes gebraucht.

Digitized by Google

Hanföl wird aus dem Hanfsaamen *(Cannabis sativa)* gewonnen. Frisch ist es grüngelb, wird aber mit der Zeit gelb. Es hat einen unangenehmen Geruch, aber einen milden Geschmack. In kochendem Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen auf, aber von kaltem bedarf es 30 Theile. Es wird viel zum Brennen auf den Lampen gebraucht, wobei es jedoch die Ungelegenheit hat, sich da, wo es aufsen auf die Lampe kommt, als ein zäher, schwer wegzubringender Firnifs zu befestigen. Man hat diesem durch Einschmelzen von $\frac{1}{8}$ Butter abzuhelfen gesucht, wodurch es weniger leicht eintrocknet. Auch wird es in Menge zur Bereitung von grüner Seife und zu Firnissen zum Anstreichen gebraucht.

Mohnöl wird aus dem Mohnsaamen *(Papaver somniferum)* ausgepreſst. Im Aussehen und Geschmack gleicht es dem Baumöl, und enthält nichts von den narcotischen Eigenschaften des Opiums. Sein spec. Gewicht ist bei $+15° = 0{,}9249$. Es gesteht bei $-18°$, wird aber selbst nach mehreren Stunden nicht bei $-2°$ flüssig. Es wird von 25 Th. kalten und 6 Th. kochendheifsen Alkohols aufgelöst, und läfst sich leicht mit Aether in allen Verhältnissen vermischen. Es wird im südlichen Deutschland und Frankreich zu Speisen angewendet.

Ricinusöl wird durch Auspressen aus dem Saamen von *Ricinus communis* erhalten. Es ist theils gelb, theils farblos, dickflüssig, und sein spec. Gewicht ist, nach de Saussure, bei $+12° = 0{,}9699$, bei $+25° = 0{,}9575$ und bei $+94° = 0{,}9081$. Es ist ohne Geruch und von mildem Geschmack; bei $-18°$ erstarrt es zu einer durchsichtigen gelben Masse. Der Luft ausgesetzt, wird es ranzig, zäher, dicker und trocknet endlich ein. Bei $+265°$ fängt es an sich zu zersetzen. Mit Alkohol und Aether läfst es sich in allen Proportionen vermischen, wobei sich fremde, dem Oel beigemischte Substanzen ausscheiden. Diese Auflöslichkeit in Alkohol zeigt auch eine bedeutende Verschiedenheit des Ricinusöls von den übrigen fetten Oelen. Nach Bussy und Lecanu giebt es sowohl bei der Destillation als bei der Verseifung andere Producte, als die übrigen fetten Oele. Nachdem bei der Destillation ungefähr $\frac{1}{5}$

Digitized by Google

übergegangen ist, bleibt eine eigene Substanz zurück, die bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Das Destillat ist ein farbloses, stark riechendes, bei der Abkühlung krystallisirendes flüchtiges Oel; dasselbe ist von zwei Säuren begleitet, die durch ihre grofse Schärfe und ihre Eigenschaft, mit Talkerde und Bleioxyd in Alkohol sehr leicht auflösliche Salze zu geben, ausgezeichnet sind. — Das Ricinusöl ist ein vortreffliches Abführungsmittel. Man schrieb diese Eigenschaft einem scharfen, in diesen Kernen enthaltenen Stoffe zu, aber Guibourt hat gezeigt, dafs dieser scharfe Stoff so flüchtig sei, dafs er durch die beim Auspressen oder Auskochen des Oeles angewandte Temperatur verfliege, und Nase und Augen reize, während das Oel mild und mit Beibehaltung seiner medicinischen Eigenschaft zurückbleibe. Französische Pharmaceuten schreiben vor, dafs es ausgekocht und nicht ausgepreſst, oder wenigstens nach dem Auspressen mit Wasser gekocht sein müsse, damit es nicht ein zu heftiges Abführungsmittel sei.

Crotonöl. Unter diesem Namen hat man neuerlich in der Heilkunde das Oel aus dem Saamen von *Croton Tiglium* anzuwenden angefangen. Es wird theils durch Auspressen, theils durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. Die Saamen enthalten ihr halbes Gewicht davon. Dieses Oel ist honiggelb, von der Consistenz von Baumöl, riecht wie Jalappenharz, schmeckt brennend und erregt im Halse Entzündung. Es wird sowohl von Alkohol als Aether aufgelöst. Es scheint ein Gemenge von einem fetten Oel mit einem scharfen Stoff zu sein, welcher dasselbe zu einem sehr heftigen Abführungsmittel macht, wovon weniger als ein Tropfen eine hinreichende Dosis ist. Werden die Saamen mit Aether ausgezogen, so erhält man, nach Nimmo, 60 Proc. ihres Gewichtes Oel, von welchem Alkohol $\frac{2}{3}$ auflöst, welches abführendes Oel ist, und $\frac{1}{3}$ zurückläfst, welches mild ist. Der scharfe Stoff scheint eine Säure zu sein, welche bei der Verseifung des Oeles abgeschieden werden kann, und von der ich bei den Producten der Seifenbildung reden werde.

Digitized by Google

β) Nicht trocknende Oele.

Mandelöl wird sowohl von den süfsen als den bitteren Mandeln *(Amygdalus communis)* gewonnen. Es ist hellgelb, dünnflüssig, hat einen angenehmen Geschmack und keinen Geruch. Sein spec. Gewicht ist bei +15° 0,917 bis 0,92. — Beim Erkälten bis zu —10° giebt es 0,24 Stearin, welches bei +6° schmilzt, und 0,76 Elain, welches in der stärksten Kälte nicht erstarrt. Es wird leicht ranzig; wird von 25 Th. kalten und 6 Th. kochendheifsen Alkohols aufgelöst, und läfst sich mit Aether in allen Verhältnissen vermischen.

Baumöl wird aus dem fleischigen Theil der Oliven (der Frucht von *Olea europaea*) erhalten. Es ist theils grüngelb, theils blafsgelb. Sein spec. Gewicht ist, nach de Saussure, bei +12°=0,9192, bei +25°=0,9109, bei +50°=0,8932, bei +94°=0,8625. Schon bei einigen Graden über dem Gefrierpunkt fängt es an, Stearin in weifsen Körnern abzusetzen, und dieſs trifft bei dem warm ausgepreſsten eher und in gröfserer Menge, als bei dem kalt ausgepreſsten ein. Bei —6° setzt es 0,28 Stearin, welches bei +20° schmilzt, ab, und hinterläfst 0,72 Elain.

Das Baumöl kommt im Handel in drei Sorten vor. Das beste oder Jungfernöl ist durch ein gelindes, kaltes Pressen erhalten. Darauf erhält man durch stärkeres Pressen in der Wärme das gewöhnliche Baumöl, und zuletzt wird eine neue Portion Oel aus dem Kuchen durch Auskochen desselben mit Wasser erhalten, wobei das Oel oben aufschwimmt und abgenommen wird. Das letztere wird nur zu Seife benutzt. Eine noch schlechtere Sorte wird durch Gährung der vor dem Auspressen in Haufen gelegten Oliven erhalten. Das Baumöl ist gewifs von allen Oelen das am meisten angewendete, und da der Olivenbaum empfindlich ist, und nur in einem so kleinen Theil von Europa vorkommt, so ist das Baumöl auch theurer als viele andere fette Oele. Das zu Speisen benutzte wird oft mit Mohnöl, und das zum Brennen u. dergl. an-

Digitized by Google

angewendete oft mit Rüböl verfälscht. Es ist von Wichtigkeit, diese Verfälschungen entdecken zu können. Poutet giebt folgende Methode an, die Verfälschung des Baumöls mit Oel aus Saamen zu entdecken: Man löst 6 Th. Quecksilber in $7\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht ohne Hülfe von Wärme auf. Von dieser Auflösung werden 2 Th. mit 96 Th. Oel vermischt; das Gemische wird alle viertel oder halbe Stunde gut umgeschüttelt, und wird, von reinem Baumöl, nach 6 bis 7 Stunden consistent wie ein Brei, und nach 24 Stunden so hart, dafs es Widerstand leistet, wenn man einen Glasstab hineinzustecken versucht. Andere fette Pflanzenöle besitzen diese Eigenschaft nicht, sich mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zu vereinigen, und wenn Baumöl damit verfälscht war, so gesteht es zwar zu einem Brei, in den man aber ohne Widerstand einen Glasstab einbringen kann. Enthält das Baumöl mehr als $\frac{1}{4}$ vom fremden Oel, so scheidet sich von letzterem eine abgesonderte Schicht ab, deren Gröfse von der Menge des beigemengten Oeles abhängt, so dafs wenn sie zu gleichen Theilen mit einander gemengt sind, das Volum des abgeschiedenen Oels eben so viel wie das des coagulirten beträgt. Der Versuch geschieht am besten bei $+20°$, weil sich dann Oel und Coagulum am besten scheiden. Ist das Baumöl mit thierischem Fett verfälscht, so gerinnt das Gemische schneller, gewöhnlich schon in der 5ten Stunde; das coagulirte ist dann das thierische Fett, von dem ein grofser Theil des Baumöls abgegossen werden kann. Das abgeschiedene Coagulum des thierischen Fettes riecht dann beim Erhitzen wie geschmolzener Talg oder Schmalz. — Eine andere Methode, die Verfälschung des Baumöls zu entdecken, ist von Rousseau angegeben worden, und beruht auf der Eigenschaft des Baumöls, für die Elektricität ein besserer Nichtleiter als die übrigen vegetabilischen Oele zu sein. Rousseau hat hierzu ein eigenes Instrument erfunden, welches aus einer trocknen elektrischen Säule besteht, die aus dünnen Zink- und Kupferplatten erbaut ist, zwischen welche, an die

Digitized by Google

Stelle des feuchten Leiters, in Oel getauchte Scheiben von Papier gelegt werden. Der eine Pol der Säule wird mit der Erde, und der andere durch einen metallischen Leiter mit einer leicht beweglichen, schwach magnetisirten Magnetnadel in Verbindung gesetzt. Steht dieser metallische Leiter mit der Säule in unmittelbarer Verbindung, so weicht die Nadel in einem gewissen Grade vom Meridian ab. Geschieht aber diese Verbindung durch eine Schicht von Oel von bestimmter Tiefe, so ist diese Abweichung langsam und erreicht erst in einer gewissen Zeit ihren höchsten Grad. Je weniger leitend das Oel ist, um so langsamer geht dieſs, und Rousseau hat erwiesen, daſs das Baumöl ein 675 Mal schlechterer Leiter, als irgend ein anderes fettes Pflanzenöl ist. 2 Tropfen Mohnöl, zu $\frac{1}{4}$ Loth Baumöl gemischt, vermehren das Leitungsvermögen des letzteren um das 4fache. Aber hierbei ist zu bemerken, daſs sich Stearin von thierischem Fett bei dieser Probe wie Baumöl verhält.

Das Baumöl erhält sich länger und besser, ohne *zähe* zu werden, als alle andere Pflanzenöle. Die Uhrmacher bedienen sich daher desselben, nachdem sie es zuvor einer Reinigung unterworfen haben, die darin besteht, daſs das Oel in eine Flasche gegossen und mitten in dasselbe eine Bleischeibe gestellt wird, worauf die Flasche verkorkt und in ein Fenster gesetzt wird, wo sie von der Sonne bestrahlt werden kann. Nach und nach überzieht sich das Oel mit einer käsigen Masse, die zum Theil zu Boden fällt, während das Oel seine Farbe verliert und wasserklar wird. Sobald das Blei nichts mehr von der weiſsen Substanz bildet, wird das nun klar und farblos gewordene Oel abgegossen. Diese Veränderungen verdienten wohl wissenschaftlich untersucht zu werden.

Rüböl, aus den Saamen von *Brassica Rapa* und *Napus*, ist gelb, von eigenem Geruch, erstarrt bei $-3°{,}75$ zu einer gelben Masse, und besteht, nach Braconnot, aus 0,46 Stearin, welches bei $+7°{,}5$ schmilzt, und 0,54 Elain, welches den Geruch des Rüböls behält. Das spec. Gewicht ist bei $+15° = 0{,}9128$. Dieses Oel enthält einen

Digitized by Google

eigenen Stoff aufgelöst, welcher dasselbe zum Brennen, wozu es eigentlich gebraucht wird, weniger tauglich macht. Thénard entdeckte, dafs dieser Stoff daraus mit Schwefelsäure niedergeschlagen werden könne, und gründete darauf einen Reinigungsprozefs, der nachher ganz allgemein geworden ist. Man vermischt das Rüböl mit 2 Proc. seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure, wobei sich ein grüner Niederschlag bildet, und das Oel beim Umschütteln dunkelgrün oder schwarz wird; es wird dann stark und lange mit seinem doppelten Volum Wassers umgeschüttelt, welches den Ueberschufs von Säure und die niedergeschlagene Substanz aufnimmt; das Gemenge wird dann 1 bis 2 Wochen lang an einem +25° bis 30° warmen Orte gelassen; während dessen setzt sich der Niederschlag und das Wasser aus dem Oele ab, welches sich in jener Wärme dünnflüssiger erhält. Es wird hierauf in ein Gefäfs abgegossen, in dessen Boden sich mehrere, mit 4 bis 5 Zoll langen baumwollenen Dochten versehene Löcher befinden, durch welche das Oel geseiht werden mufs, und so völlig klar erhalten wird.

Kolsaöl nennt man eine bessere Art von Rüböl, von *Brassica campestris, var. oleifera*, welches schon für sich, ohne weitere Reinigung, in Lampen gut brennt. Sein spec. Gewicht ist bei 15° = 0,9136, und es erstarrt bei —6°,25.

Senföl wird aus dem Senfsaamen (*Sinapis alba* und *nigra*) gewonnen. Der zu Teig gestofsene Senfsaamen giebt, nach Julia Fontenelle, $\frac{1}{5}$ seines Gewichts Oel. Dieses Oel ist mild, ohne Geruch, dicker als Baumöl, von bernsteingelber Farbe, bei +15° von 0,9170 spec. Gewicht, und gesteht unter 0°. Es wird von 4 Th. Aethers und von 1000 Th. Alkohols von 0,833 aufgelöst. Alkohol zieht, aufser der, schon pag. 225. beschriebenen Senfsäure, ein eigenes Fett aus, welches, nach Abdampfung des Alkohols bis zu einem gewissen Grad, beim Erkalten in weifsen, perlmutterglänzenden, blättrigen Krystallen anschiefst, die bei +120° schmelzen und beim Erkalten krystallisiren. Dieses Fett bildet mit kaustischem Alkali

Digitized by Google

keine Seife; von Salpetersäure wird es schwer angegriffen, und, ohne Bildung von Oxalsäure, in eine gelbe, harzartige Substanz verwandelt. Diese wird durch Behandlung mit Kali zinnoberroth. — Das Senföl für sich giebt leicht eine sehr feste Seife. Dieses Oel hat eigentlich keine allgemeine Anwendung, und ich habe es hier nur als das Material, woraus man die Senfsäure erhält, aufgeführt.

γ. Feste Oele.

Cacaobutter, wird aus den Cacaobohnen (*Theobroma Cacao*) entweder durch warmes Auspressen oder Auskochen gewonnen. Ersteres verdient vor letzterem immer den Vorzug. Sie ist gelblich, kann aber durch Schmelzen und Schütteln in warmem Wasser fast farblos erhalten werden. Sie riecht wie die Bohnen, hat einen milden und angenehmen Chocoladegeschmack, und die Consistenz von Talg. Ihr spec. Gewicht ist 0,91; sie schmilzt bei +50°. — Die Cacaobutter zeichnet sich durch ihre Unveränderlichkeit aus; man hat welche schon 17 Jahre lang aufbewahrt, ohne dafs sie ranzig geworden war. Die ausgepreſste Cacaobutter wird darum in der Heilkunde zu Salben angewendet, welche nicht ranzig werden dürfen.

Palmöl, aus der Frucht von *Cocos butyracea*, oder nach anderen von *Avoira Elais*. Es ist butterartig, pomeranzengelb und von schwachem Veilchengeruch. Es schmilzt bei +29°. Es wird leicht ranzig und wird dann weifs. Von Aether wird es mit pomeranzengelber Farbe aufgenommen. Es wird zu Seife verbraucht, da es zu ziemlich niedrigem Preis zu bekommen ist, und consistente Seife giebt.

Pineytalg, durch Auskochen der Frucht der auf Malabar wachsenden *Vateria indica*. Er ist weifs, fühlt sich fett an, riecht angenehm, und läfst sich mittelst feiner Metalldräthe nur schwer schneiden; schmilzt bei +35 bis 36°. Sein spec. Gewicht ist bei +15° = 0,926 und bei +35° = 0,8965. Alkohol von 0,82 zieht daraus 0,02 wohlriechendes Elain nebst einem gelben Farbstoff aus.

Muskatbutter ist das aus den Muskatnüssen (der

Digitized by Google

Frucht von *Myristica officinalis*) ausgepreſste, talgartige Oel, welches gewöhnlich in Holland im Groſsen bereitet wird, und in platten, vierseitigen Kuchen in den Handel kommt. Sie ist ein Gemenge von einem talgartigen, farblosen Oel, einem butterartigen, gelben, fetten Oel, und einem riechenden flüchtigen Oel. 16 Unzen Muskatbutter bestehen, nach Schrader, aus 7 Unzen talgartigem Oel, $8\frac{1}{3}$ Unzen gelbem, butterartigem und $\frac{2}{3}$ Unzen flüchtigem Oel. Von kaltem Alkohol und kaltem Aether wird sie zerlegt, indem diese die beiden letzteren auflösen und den Talg zurücklassen, welcher aber immer den Muskatgeruch behält. Von dem nach Abdampfung des Alkohols übrig bleibenden gelben Oel kann das flüchtige durch Destillation mit Wasser abgeschieden werden. Wird die Muskatbutter mit dem 4fachen Gewichte Alkohol oder Aether gekocht, so löst sie sich gänzlich auf, und beim Erkalten setzt sich das talgartige Oel dann wieder ab. Die Muskatbutter wird nur in der Heilkunde, und zwar meist als äuſseres Mittel angewendet. Sie wird sehr häufig nachgemacht, indem geschmolzenes thierisches Fett mit gepulverter Muskatnuſs digerirt, mit etwas Orlean gefärbt und ausgepreſst wird. Aber dieser Betrug ist leicht dadurch zu entdecken, daſs solche Gemenge, nicht wie die echte Muskatbutter, in dem 4fachen Gewichte kochenden Alkohols auflöslich sind. — Unter der äuſseren Schaale sind die Muskatnüsse mit einem eigenen Gewebe umgeben, welches Muskatblüthe *(Macis)* genannt wird. Dieses Gewebe enthält neben einem flüchtigen Oel, welches mit Wasser abdestillirt werden kann, und wovon später das Weitere gesagt wird, zwei fette Oele, von welchen das eine mit Alkohol ausziehbar ist, und nach dessen Abdampfung zurückbleibt. Es hat eine rothe Farbe. Das andere, in Alkohol nicht auflösbare, läſst sich auspressen oder mit Aether ausziehen. Es hat eine gelbe Farbe. Diese beiden Oele haben den Muskatgeruch, der durch Destillation nicht ganz weggeht. Das rothe ist in Aether und in Alkohol in allen Verhältnissen auflöslich, das gelbe dagegen nur in Aether, und selbst in kochendem Alkohol

Digitized by Google

unauflöslich. Sie sind ungefähr in gleicher Menge vorhanden. Werden diese beiden Oele mit kaustischem Kali in Seife verwandelt, so scheidet sich, nach Bollaert, ein nicht verseifbares Oel aus. Es schwimmt auf der Seife und ist nach dem Erkalten farblos, krystallinisch, leicht schmelzbar, ohne Geschmack und Geruch. Bei einer Temperatur von +316° destillirt es, wenig verändert, über. Von kochendem Alkohol wird es aufgelöst, aus dem es sich beim Erkalten wieder niederschlägt. Aether löst dasselbe leicht auf. Salpetersäure färbt dasselbe gelb, unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, und hierauf läfst es sich mit Alkali leicht in Seife verwandeln. Dieser Körper scheint ein Product des Verseifungsprozesses zu sein, und die Oele geben ungefähr ihr halbes Gewicht davon. In der äufseren Schaale der Muskatnüsse sind also nicht weniger als 4 verschiedene fette Oele enthalten, nämlich ein farbloses, talgartiges; ein gelbes, butterartiges, in kochendem Alkohol auflösliches; ein gelbes, butterartiges, selbst in kochendem Alkohol unauflösliches, und ein rothes, in allen Verhältnissen in Alkohol auflösliches Oel.

Lorbeeröl, durch Auspressen der frischen Lorbeeren (der Frucht von *Laurus nobilis*). Dieses Oel hat eine grüne Farbe, die Consistenz von Butter und ist etwas körnig. Von einem beigemischten flüchtigen Oel hat es einen eigenen, nicht angenehmen Geruch. Es schmilzt bei der Wärme der Hand. Alkohol nimmt daraus das flüchtige Oel und die grüne Farbe auf, und hinterläfst ein talgartiges, farbloses Oel. Das Lorbeeröl wird nur in der Medicin als äufseres Mittel gebraucht. Es wird bisweilen nachgemacht, indem thierisches Fett, gewöhnlich Butter, mit Lorbeeren geschmolzen und mit einer anderen Portion Fett vermischt wird, welches durch Schmelzen mit Sefenbaumnadeln *(Fol. Sabinae)* grün gefärbt und mit etwas flüchtigem Oel von *Melissa calamintha* vermischt ist. Diese Verfälschung erkennt man daran, dafs das nachgemachte Oel nicht körnig ist, und dafs es bei Behandlung mit dem 5—6fachen Gewichte kalten Alkohols sehr wenig an Gewicht verliert.

Digitized by Google

Gewöhnliches Wachs. Das Wachs unterscheidet sich, sowohl durch seine Zusammensetzung, als durch seine Consistenz und sein Verhalten zu den Alkalien, in etwas von den übrigen Arten von vegetabilischem Fett; es hat aber dessen ungeachtet so bestimmt die Charaktere vom Fett, dafs ich es völlig als eine Species von vegetabilischem fetten Oel betrachten zu müssen glaubte. Das gewöhnliche, von den Bienen eingesammelte Wachs steht auf der Grenze zwischen Thier- und Pflanzen-Producten. Es schwitzt bei den Bienen (*Apis mellifica*) zwischen den Bauchringen aus, und sie bauen daraus die Zellen für die Entwickelung der Eier und für die Aufbewahrung des Honigs. Man glaubte eine Zeit lang, die Bienen zögen es aus dem Saamenstaub der Pflanzen aus, aber die von Huber, und nachher noch von Anderen angestellten Versuche zeigen, dafs dieser Saamenstaub der Bienenlarve zur Nahrung dient, und dafs das Wachs aus dem Zucker, welchen sie aus den Pflanzen aufnehmen, hervorgebracht wird. In diesem Falle wäre es mehr als ein Product des Thier- als des Pflanzen-Reichs zu betrachten. Indessen kommt das Wachs so häufig im Pflanzenreich, wiewohl nicht immer in grofsen Quantitäten, vor, dafs sich wohl vermuthen läfst, das Bienenwachs sei eher ein Educt als ein Product von dem, was die Bienen aus dem Pflanzenreich aufsammeln, wiewohl Huber bestimmt erklärt, dafs eingesperrte, mit Honig oder Zucker gefütterte Bienen ihre Wachszellen zu bauen fortführen.

Das Bienenwachs, so wie es durch Waschen des im Bienenstock gebildeten erhalten wird, hat eine gelbe Farbe und einen eigenen honigartigen Geruch. Diese Farbe und diesen Geruch hat es vom Honig angenommen, denn diejenigen Zellen im Bienenstock, in welchen die Bienen noch keinen Honig abgesetzt haben, geben weifses Wachs. Von dieser fremden Einmengung wird es zuerst durch Umschmelzen in Wasser und nachheriges Bleichen in der Sonne befreit. Dieſs geschieht so, dafs man das geschmolzene und seiner Erstarrungstemperatur nahe Wachs über einen, in kaltem Wasser langsam sich umdrehenden Cy-

Digitized by Google

linder von Holz ausgiefst, wodurch das Wachs gebändert, d. h. in dünne, auf dem nassen Holze nicht festhaftende Blätter geformt wird, welche nun auf in Rahmen gespannten Netzen, und von darüber gelegten Netzen vor dem Winde geschützt, dem Sonnenschein ausgesetzt werden. Die Sonne und die Feuchtigkeit der Luft bleichen nun allmählich das Wachs, welches mit Wasser besprengt werden mufs, wenn in der Nacht kein Thau gefallen ist. Selten wird aber das Wachs durch seine ganze Masse hindurch gebleicht, sondern es mufs einige Mal umgeschmolzen und wieder gebändert werden, ehe es vollkommen weifs wird. Es wird hierauf in heifsem Wasser geschmolzen und in passende Formen gegossen *). — Das Wachs ist in diesem gereinigten Zustand weifs und an dünnen Kanten durchscheinend, es besitzt weder Geruch noch Geschmack, sein spec. Gewicht ist 0,96 bis 0,966. Es schmilzt bei +68°, wird aber bei +30° weich und biegsam, so dafs es sich kneten und formen läfst. Bei 0° und darunter ist es hart und spröde. Das Bienenwachs enthält zwei Wachsarten von etwas ungleichem Verhalten. Kocht man Wachs mit Alkohol, so erhält man eine Auflösung, die beim Erkalten ein wachsartiges Fett absetzt; man fährt fort, die filtrirte, erkaltete Auflösung mit dem unaufgelösten Wachse so lange zu kochen, als dieses noch an Menge abzunehmen scheint, und läfst die Flüssigkeit nach jedem Kochen absetzen, was sie beim Erkalten absetzen kann. Der aus dem Alkohol abgesetzte Theil, nebst der geringen im kalten Alkohol aufgelöst erhaltenen Menge davon, beträgt ungefähr $\frac{9}{10}$ vom Wachse oder etwas darüber. Getrocknet und geschmolzen, bildet dieser Niederschlag ein mit dem Wachse in seinem Verhalten ziemlich gleich beschaffenes Fett, dessen spec.

*) Das Wachs kann auch durch Schmelzen in Chlorwasser oder chlorichtsaurer Kalkerde gebleicht werden; es nimmt aber dabei Chlor auf, nach dem es beim Umschmelzen riecht, und daher, zu Lichtern angewendet, schlecht brennt. Auf den Antillen wird von einer eigenen Bienenart ein schwarzes Wachs producirt, welches nicht gebleicht werden kann.

Digitized by Google

Gewicht 0,969, dessen Schmelzpunkt aber nach John +42°,5 ist. Zur Auflösung bedarf es 16 Th. kochenden Alkohols. Es wird von 24 Th. kalten und von einer geringeren Menge warmen Aethers aufgelöst, aus dem es beim Erkalten niederfällt. In warmem Terpenthinöl löst es sich leicht auf, woraus es sich beim Erkalten in weichen Körnern zum Theil wieder niederschlägt. Diese Substanz, welche das eigentliche Wachs zu sein scheint, hat John Cerin genannt (was indessen von Chevreul's Cerine unterschieden werden muſs, welches ein durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kork gebildetes, krystallinisches Fett ist). — Dasjenige, was der kochende Alkohol unaufgelöst läſst, ist Myricin genannt worden, aus dem Grunde, weil es in gröſserer Menge im Wachse von *Myrica cerifera* enthalten ist. Dieser Theil vom Wachse beträgt nicht $\frac{1}{15}$; nach dem Umschmelzen ist er weniger hart, als das Wachs; sein spec. Gewicht kommt fast dem des Wassers gleich, und es schmilzt, nach John, bei +35° bis +37,5. Da die beiden Bestandtheile des Wachses ein gröſseres specifisches Gewicht haben und beide für sich bedeutend leichter schmelzen, als das Wachs selbst, so muſs man vermuthen, daſs entweder die Versuche, aus denen diese Resultate gezogen wurden, nicht genau genug seien, oder daſs das Wachs durch Behandlung mit kochendem Alkohol auf irgend eine Art verändert werde. Das Myricin bedarf 200 Th. kochenden Alkohols von 0,833, und 123 Th. vom wasserfreien zur Auflösung, ist aber in keinem bei gewöhnlicher Temperatur auflöslich. Beim Erkalten setzt es sich in Flocken ab. Von kaltem Aether braucht es 99 Th. zur Auflösung, weniger von warmem. In heiſsem Terpenthinöl löst es sich leicht auf und ohne sich beim Erkalten abzusetzen.

Das Wachs wird von concentrirter Schwefelsäure bei der Temperatur, wo es schmilzt, aufgelöst. Die Verbindung erstarrt beim Erkalten, verhält sich aber zu Wasser, wie die Verbindungen der fetten Oele mit Schwefelsäure im Allgemeinen. Salpetersäure zersetzt das Wachs sehr schwierig, erzeugt aber Oxalsäure damit. Von kaustischen

Digitized by Google

Alkalien wird es in eine Art Seife verwandelt; aber diese Verbindung ist in Wasser schwer auflöslich, und scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines Rahmes ab, der sich zu einer sehr harten Seife zusammenschmelzen läfst. Säuren scheiden daraus das Wachs mit fast unveränderten Eigenschaften aus. Das Wachs löst sich nicht in kaltem, aber in 10 Theilen kochendem Aether auf.

Das Wachs wird bisweilen durch Einmengung von Mehl verfälscht, was man durch Schmelzen entdeckt. Bisweilen wird es mit Talg versetzt, was weniger leicht zu entdecken ist, wenn die Menge des letzteren gering ist. Man soll es an dem Talggeruch erkennen können, den der glimmende Docht eines aus solchem Wachse gezogenen Lichts nach dem Ausblasen verbreitet.

In der Heilkunde wird das Wachs zu Pflastern und Salben, zu sogenannten Bougien u. a. m., gebraucht. In den Künsten hat es mannichfache Anwendung, aber seine allgemeinste ist die zu Lichtern.

Myrthenwachs wird durch Auskochen der Beeren verschiedener Myrthenarten mit Wasser, vorzüglich der *Myrica cerifera*, erhalten. Das so erhaltene Wachs ist grünlich, wird aber durch Umkochen mit Wasser weniger gefärbt, und durch Bleichen in der Sonne zuletzt weifs. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur härter als Bienenwachs und läfst sich pulvern; in der Wärme läfst es sich weniger gut kneten, und bei $+43°$ schmilzt es. Sein spec. Gewicht ist 1,015. Durch Behandlung mit 20 Th. kochenden Alkohols wird es in 87 Proc. sich auflösendes Cerin und 13 Proc. unaufgelöst bleibendes Myricin zerlegt. Die gesättigte Auflösung von Cerin in Alkohol wird beim Erkalten durch Absetzung des Cerins gallertartig. Es wird wenig von kaltem, aber vollständig von 4 Th. kochendem Aether aufgelöst, woraus beim Erkalten das Meiste niederfällt. War das Wachs ungebleicht, so bleibt die überstehende Auflösung grün. Kaltes Terpenthinöl erweicht dasselbe; kochendheifses löst $\frac{1}{17}$ davon auf. Im Uebrigen verhält es sich zu Säuren und Alkalien

Digitized by Google

fast ganz wie gewöhnliches Wachs. — Die ohne die Bienen aus dem Pflanzenreiche gesammelten Wachsarten sind im Allgemeinen leichter schmelzbar und in der Kälte viel spröder als das Bienenwachs, auch brennen sie, zu Lichtern gebraucht, nicht so hell wie gebleichtes Bienenwachs, und verlangen, wenn die Lichter halten sollen, immer eine Zumischung von Talg.

Palmwachs wird durch Abschaben der Rinde von *Ceroxylon Andicola*, Schmelzen in Wasser und Auspressen gewonnen. Es ist hellgelb oder schmutzig-grüngelb, in der Kälte sehr spröde und pulverisirbar. Von kaltem Alkohol von 0,815 wird es wenig aufgenommen; in 5 bis 6 Th. kochendem löst es sich auf, und beim Erkalten gesteht die Auflösung. In Aether ist es auflöslich, und mit Alkali giebt es Seife. Es wird, mit Talg vermischt, zu Lichtern gebraucht.

Wachs aus der Milch des Kuhbaums wird durch Einkochung der Milch und die dadurch verursachte Gerinnung des Pflanzeneiweifses erhalten; es scheidet sich dabei in geschmolzener Form ab und läfst sich abgiefsen. Es beträgt ungefähr die Hälfte vom Gewicht der Milch. Dieses Wachs kommt dem Bienenwachs näher, als irgend ein anderes; es ist weifs, etwas in's Gelbe ziehend, ist bei $+40^{\circ}$ weich und läfst sich kneten, schmilzt bei $+60^{\circ}$, wird von kochendem Alkohol aufgelöst, aus dem es beim Erkalten niederfällt, verwandelt sich mit kaustischen Alkalien leicht in Seife, und brennt in Form von Lichtern sehr gut.

Wachs aus grünen Blättern und Stengeln (Blattgrün, Chlorophyll); es wird theils aus dem pag. 381. erwähnten Coagulum durch Behandlung mit Alkohol oder Aether, theils aus dem ausgepreſsten Grase nach der Behandlung mit kochendheifsem Wasser erhalten, indem die grüne Farbe vom Alkohol ausgezogen wird, welcher in diesem Falle zwar auch Harze aufnehmen kann. Aus der Auflösung des grünen Satzmehles in Alkohol wird es durch Vermischen mit Wasser und Abdestilliren des Alkohols auf der Flüssigkeit schwimmend erhalten; nach dem Erkalten ist es noch weich, und wird erst nach einiger Zeit

Digitized by Google

hart. Von der Sonne und von Chlor wird es gebleicht und auch fester. Säuren zerstören seine Farbe ebenfalls. Kaustisches Alkali verwandelt es in Seife. Es ist, aufser in Alkohol und Aether, auch in fetten und flüchtigen Oelen auflöslich. — Wenn die Pflanzen in Saamen übergegangen sind, und zu trocknen und die Farbe zu verändern anfangen, verliert dieses grüne Wachs seine Farbe, wird gelb und dem Bienenwachs ähnlicher als zuvor. — Dieser Gegenstand ist inzwischen noch sehr unbedeutend untersucht, obgleich die grünfärbende Substanz im Pflanzenreich wohl eine besondere und ausführliche Untersuchung verdiente. Deshalb weichen auch die Angaben darüber so sehr von einander ab. Nach dem einen Schriftsteller wird das grüne Wachs von kochendem Wasser aufgelöst und schlägt sich beim Erkalten wieder nieder, nach einem andern ist es unauflöslich; nach dem einen wird seine Auflösung in Alkohol von Wasser gefällt, nach einem anderen nicht; nach dem einen löst es sich in kaustischem Kali mit grüner, nach dem anderen mit gelber Farbe auf, u. s. w. Die erste, hierbei sich darbietende Frage ist natürlicherweise: ob die Farbe dem Fette angehöre, oder ob sie, wie Indigo, ein besonderer, mit dem Fette verbundener Farbstoff sei; und die zweite Frage ist: ob nicht dieses mit der Farbe vereinigte Fett von ungleichen Pflanzen auch von bedeutend ungleicher chemischer Beschaffenheit sein könne, und dadurch der Umstand gerechtfertigt werde, dafs es bald zu Wachs, bald zu Harz gezählt worden ist.

Seifenbildungs-Prozefs und seine Producte.

Werden fette Oele mit kaustischem Alkali digerirt, so entsteht eine in Wasser auflösliche Verbindung, welche man Seife nennt. Dieselbe ist schon von Alters her bekannt; Plinius erwähnt ihrer schon unter dem Namen von *Sapo*, was man von dem alten germanischen Säpe ableitet; die Römer lernten ihre Bereitung von den Galliern, aber Galenus führt an, dafs die Germanen eine bessere Seife machten, als jene. Als sich die Chemie mit diesem

Digitized by Google

Gegenstand zu beschäftigen anfing, erklärte man, die Seife sei ganz einfach eine Verbindung von Fett und Alkali. Berthollet betrachtete die Oele oder das Fett als saure Körper, die sich mit den Basen verbänden, ihre basischen Eigenschaften neutralisirten und eine Art Salze bildeten. Scheele hatte bei der Bereitung von Bleipflaster, welches durch die Verbindung der fetten Oele mit Bleioxyd entsteht, entdeckt, dafs sich dabei eine eigene zuckerartige Substanz bildete, welche er *Principium dulce oleorum* nännte, und mehrere Chemiker hatten bemerkt, dafs das Oel, mit einer Salzbasis verbunden und wieder durch eine Säure abgeschieden, dadurch veränderte Eigenschaften bekommen hatte, in Alkohol auflöslicher geworden, und nun mit Salzbasen leichter in Seife zu verwandeln war. Aber was man auf diese Art wufste, war die Folge von zufälligerweise gemachten, mit Vermuthungen untermischten Beobachtungen. So glaubte man z. B., dafs bei der Seifenbildung der Zutritt der Luft nothwendig sei, und dafs sich dabei das Oel mit Sauerstoff vereinige. Zuletzt ist dieser Gegenstand von Chevreul untersucht und erforscht worden *). Er richtete seine Aufmerksamkeit auf eine fein zertheilte, leichte und stark perlmutterglänzende Materie, welche entsteht, wenn gewöhnliche Seife in einer grofsen Menge Wassers aufgelöst wird, und die sich besonders deutlich beim Umrühren der Auflösung im Sonnenlichte zeigt. Er schied diese Materie, die er, wegen ihres Perlmutterglanzes, Margarin nannte, ab, und fand sie bei näherer Untersuchung zusammengesetzt aus Kali oder Natron und einem eigenen Fett, welches deutlich saure Eigenschaften besafs und sich leicht in warmem Alkohol auflöste. Er gab ihr daher den Namen Margarinsäure. Diese ersten Beobachtungen wurden im J. 1813 gemacht, und bildeten die Basis von einer Arbeit, die ihn 10 Jahre lang beschäftigte, und bei der er den Seifenbildungs-Prozefs und seine Producte zum Gegenstand einer Reihe

*) *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. Paris* 1823.

Digitized by Google

von Versuchen machte, von denen man sagen kann, dafs sie die beste und am vollständigsten ausgeführte chemische Untersuchung ausmachen, welche die Chemie aufzuweisen hat, und bei der wohl kaum mehr eine Frage zu beantworten übrig geblieben ist. Sie ist ein Muster für jüngere Chemiker, welche sich die Erforschung irgend eines weniger bekannten Theiles der Chemie vorgesetzt haben. Chevreul entdeckte dabei nicht weniger als 8 neue Säuren, so wie mehrere vorher unbekannte Producte der Seifenbildung, und bestimmte ihre Eigenschaften und Zusammensetzung. Fast Alles, was ich hier über diesen Prozefs und seine Producte anführen werde, ist seine Entdeckung und aus seiner Arbeit geschöpft.

Wenn 2 Th. Baumöl mit 1 Th. in dem doppelten Gewichte Wassers aufgelöstem Hydrat von Kali oder Natron vermischt und 24 bis 48 Stunden lang digeriren gelassen werden, während man von Zeit zu Zeit umrührt, so vereinigt sich das Oel mit dem Alkali, und man erhält eine Seife, welche auf einer Auflösung in Wasser schwimmt. Diese, an sich in Wasser auflösliche Seife scheidet sich aus einer Flüssigkeit aus, welche bis zu einem gewissen Grad der Sättigung kaustisches Alkali enthält. Diese Flüssigkeit ist hier von dem zugegossenen Wasser und dem überschüssigen kaustischen Alkali gebildet.

Wird die Seife abgenommen, von der anhängenden Lauge abgespühlt, darauf in Wasser aufgelöst und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so scheidet diese ein halb erstarrtes Fett ab, welches auf der Flüssigkeit schwimmt. Dieses Fett ist nun nicht mehr Baumöl. Es wird vollständig von kochendem Alkohol aufgelöst, und aus der Auflösung schiefsen beim Erkalten glänzende Blätter von einem Fett an, welches das Lackmuspapier röthet, und alle Charaktere einer Säure hat. Durch Abdampfen der Alkohol-Auflösung scheidet sich noch mehr von derselben fetten Säure aus, und zuletzt giebt der Rückstand der Auflösung nach dem Abdampfen ein saures, aber flüssiges Fett. Dieses letztere ist Oelsäure *(Acide oleique)*. Sammelt man von den Seifen der stearinreichsten Fettarten die ersten

Digitized by Google

und die letzten Krystallisationen des festen sauren Fettes aus der Alkohol-Auflösung für sich auf, löst sie wieder auf und läfst sie einzeln krystallisiren, so erhält man Krystalle, die wohl im Aeufsern einander sehr ähnlich sind, die aber eine sehr ungleiche Schmelzbarkeit haben, und dadurch eine bestimmte Verschiedenheit verrathen. Das Product von der ersten Krystallisation ist am schwersten schmelzbar und wird Talgsäure (*Acide stearique*, Stearinsäure), und das Product der letzteren Margarinsäure (*Acide margarique*) genannt. Durch die Einwirkung von Alkali auf das Fett sind also drei Säuren gebildet worden, welche hinsichtlich ihrer äufseren Verhältnisse zu dem Genus der Oele oder des Fettes gehören, die aber wegen ihrer Reactionen und ihrem Bestreben, sich mit Salzbasen zu verbinden, zugleich zu den Säuren gehören, und daher die Benennung fette Säuren bekommen haben. Durch Chevreul's Versuche ist es aufserdem erwiesen, dafs sich bei der Seifenbildung weder Essigsäure noch Kohlensäure bilden.

Diese fetten Säuren sind nicht die einzigen Producte von der Seifenbildung. Sättigt man die alkalische Mutterlauge, aus der sich die Seife ausgeschieden hatte, so genau, wie möglich, mit verdünnter Schwefelsäure, dampft ab, bis dafs sich Salz abzusetzen anfängt, und vermischt den Rückstand mit Alkohol, so schlägt dieser schwefelsaures Kali oder Natron nieder, und hinterläfst, nach dem Filtriren und Abdampfen, einen süfsen Syrup, welchen wir Oelzucker, Scheele's *Principium dulce oleorum*, nennen.

Alle gewöhnlichen fetten Pflanzenöle, und aus dem Thierreich aller Talg und Schmalz, werden durch den Seifenbildungs-Prozefs in die 3 fetten Säuren und Oelzucker umgewandelt, und die Verschiedenheit, welche, wie wir oben gesehen haben, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung statt findet, veranlafst hierbei keine andere Verschiedenheit in dem Resultate der Einwirkung des Alkali's auf das Oel, als dafs das Verhältnifs, sowohl zwischen diesen drei fetten Säuren unter sich, als zwischen diesen

Digitized by Google

und dem Oelzucker, verändert wird. Diese Säuren und dieser Oelzucker scheinen dabei vollkommen von gleicher Natur zu sein, aus welchem Oele sie auch erzeugt werden mögen. Chevreul fand bei der Seifenbildung aus Stearin und aus Elain, einzeln für sich *), folgende Resultate:

	Stearin.	Elain.
Margarinsäure	78,0	20,08
Oelsäure	18,4	75,92
Oelzucker	8,5	9,80
	104,9	105,80.

Daraus folgt also, dafs von den leichtschmelzbaren Fettarten mehr Oelsäure und Oelzucker erzeugt wird, als aus den schwerer schmelzbaren; auch bildet z. B. Leinöl, welches nicht bei —20° erstarrt, mit kaustischem Alkali in einem weit gröfseren Verhältnifs Oelsäure, als irgend ein anderes Oel.

Bei dem angeführten Resultate findet man, dafs die Producte der Seifenbildung von 4,9 bis 5,8 auf 100 mehr wiegen, als das angewandte Oel. Die Ursache hiervon liegt nicht darin, dafs etwa Sauerstoff aus der Luft aufgenommen ist, denn die Seifenbildung geht eben so gut in vollen Gefäfsen und im luftleeren Raum wie in offener Luft vor sich, sondern sie beruht nur darauf, dafs sowohl die fetten Säuren, als der Oelzucker, in dem Augenblick ihrer Bildung, sich mit einer Portion Wasser chemisch verbinden, welches nicht anderes, als durch Verbindung derselben mit einem anderen oxydirten Körper, von ihnen getrennt werden kann. Als Chevreul auf der einen Seite die Zusammensetzung des in Seife verwandelten Fettes, und auf der anderen die Zusammensetzung

*) Diese Versuche wurden mit Stearin und Elain aus Menschenfett angestellt, sind aber nichts desto weniger als Beispiele auf vegetabilisches Fett, welches ganz analoge Resultate giebt, anwendbar.

Digitized by Google

setzung der erhaltenen Quantitäten von fetten Säuren und Oelzucker verglich, fand er, dafs der Kohlenstoffgehalt in beiden gleich, dagegen aber ein Zuschufs von Sauerstoff und Wasserstoff in dem gegenseitigen Verhältnifs entstanden war, worin sie im Wasser enthalten sind, woraus also hervorgeht, dafs dieser Gewichtszuschufs in nichts Anderem besteht, als in dem chemisch gebundenen Wasser der Producte von der Seifenbildung, dessen Menge in den fetten Säuren sich genau durch Versuche bestimmen läfst, was aber bei dem Oelzucker nicht möglich ist.

Aber einige Arten fetten Oeles sind so zusammengesetzt, dafs sie, aufser den nun erwähnten Producten der Seifenbildung, noch andere hervorbringen, welche dann gewöhnlich eine andere Art fetter, aber flüchtiger Säuren sind, die sich zu den zuvor erwähnten fetten Säuren ungefähr wie die flüchtigen Oele zu den fetten verhalten. Diese Arten von Fett finden sich vorzugsweise im Thierreich, wo die Butter ein höchst merkwürdiges Beispiel davon darbietet. Sie kommen aber auch im Pflanzenreich vor, wo die mit Aether aus dem Sabadillsaamen, so wie aus dem Saamen von *Croton Tiglium* ausgezogenen Oele, wie ich weiter unten zeigen werde, Beispiele davon geben, deren Anzahl sich gewifs noch mit der Zeit vermehren wird. — Auch das Ricinusöl bildet bei der Verseifung andere Säuren, als die übrigen Oele. Nach Bussy und Lecanu entstehen dabei 3 Säuren, von denen zwei flüssig sind, und die dritte fest und in Alkohol weniger leicht auflöslich ist.

Noch andere Fettarten sind so zusammengesetzt, dafs sie nicht in Seife verwandelt werden können, und also nicht von den Alkalien angegriffen werden. Auch hiervon finden sich mehr im Thierreich als im Pflanzenreich, in welchem letzteren das durch Alkohol aus dem Senföl ausgezogene krystallisirende Fett (pag. 403.) ein Beispiel hiervon giebt.

Ob man die Oele aus diesen Körpern, z. B. aus den drei fetten Säuren und Oelzucker, zusammengesetzt betrachten soll, etwa so wie man mehrere Naphthaarten als

Digitized by Google

aus Alkohol und einer Säure zusammengesetzt ansieht, oder ob sie bei der Seifenbildung aus den Bestandtheilen des Oeles erzeugt werden, ohne vorher darin fertig gebildet vorhanden zu sein, ist eine Frage, die, wenigstens gegenwärtig, von geringer Wichtigkeit ist, da sich uns kein Weg zu ihrer Ausmittelung darbietet; und so lange nicht die erstere Ansicht, durch Erzeugung der Oele aus den fetten Säuren und Oelzucker, erwiesen werden kann, möchte die letztere den Vorzug verdienen *).

Hinsichtlich des ungleichen Vermögens der einzelnen Basen, aus Oelen Seife zu bilden, übertreffen Kali und Natron die übrigen sehr bedeutend, und mit diesen Basen geht die Seifenbildung viel rascher, als mit den übrigen vor sich. Die dazu erforderliche Quantität ist gerade dieselbe, welche eben zur richtigen Neutralisation der aus den Bestandtheilen der Oele erzeugten fetten Säuren nothwendig ist; sie ist nach der ungleichen Zusammensetzung der Oele etwas veränderlich, jedoch nur in dem Verhältnisse, dafs man sie zwischen 15 und 20 Proc. vom Gewicht des Fettes Kali und 10 bis 14 Proc. Natron, beide in wasserfreiem Zustand gerechnet, bestimmen kann. Will man ein Oel in Seife verwandeln, so setzt man gewöhnlich etwas mehr kaustisches Alkali zu, als zur Seifenbildung erforderlich ist, weil, nachdem diese vor sich gegangen ist, die neugebildete Seife bei einem gewissen Concentrationsgrad der Flüssigkeit sich von der Mutterlauge abscheidet und davon weggenommen werden kann. Wendet man dagegen die eben erforderliche Menge an, so bildet sich die Verbindung langsamer und bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst.

Kocht man ein fettes Oel lange mit nur der halben,

*) Chevreul macht die Bemerkung, dafs diese Oelbildung deshalb nicht glücken werde, weil der Oelzucker und die fetten Säuren nicht im wasserfreien Zustand mit einander in Berührung gebracht werden könnten. Aber im Allgemeinen reducirt sich diese Frage darauf, dafs man einen jeden organischen Körper zunächst aus dem zusammengesetzt betrachtet, in was er durch Reagentien zerlegt wird.

Digitized by Google

zur Seifenbildung nöthigen, Quantität Basis, so wird zuletzt, wenn die Masse einen gewissen Grad von Concentration erlangt hat, alles Oel aufgelöst. Diese Masse ist nun eine emulsionsartige Auflösung, welche die eine Hälfte des angewendeten, noch nicht veränderten Oeles in der Seife von der andern Hälfte aufgelöst enthält. Sie wird beim Erkalten unklar, und ist in kochendem Alkohol fast vollkommen auflöslich. Wird sie mit Wasser verdünnt und gekocht, so scheidet sich ein weifses Fett aus, welches das unzersetzte Oel ist, innig mit einer Portion zweifach margarinsauren und ölsauren Alkali's vermischt, welche letztere mittelst kochendem Alkohols aus dem Oele ausgezogen werden können.

Das Ammoniak besitzt ein weit schwächeres Vermögen, Seife zu bilden; ich erwähnte, dafs es mit dem Oel eine Art von Verbindung eingeht, im Aeufseren ähnlich einer dicken Milch, woraus aber das Oel, sowohl durch Verdunstung des Alkali's in offener Luft, als durch Säuren, unverändert abgeschieden wird. Indessen wenn dieses Gemische lange, das heifst mehrere Monate, in verschlossenen Gefäfsen stehen bleibt, so wird endlich durch die Einwirkung des Alkali's das Fett in eine wirkliche Ammoniakseife umgewandelt.

Die Hydrate von Baryterde, Strontianerde und Kalkerde verwandeln das Oel im Kochen sehr leicht in Seife, und die mit den fetten Säuren gebildete Verbindung, welche in Wasser unauflöslich ist, schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit, während der Oelzucker mit dem Ueberschufs von Hydrat in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Das Hydrat der Talkerde, mit dem gleichen Gewichte fetten Oels in Wasser gekocht, vermischt sich so innig mit dem Oel, dafs sie auf keine andere Art, als durch Zusatz einer Säure, welche die Erde auflöst, von einander getrennt werden können. Diese innige Vermischung gleicht in etwas der emulsionsartigen Verbindung des Ammoniaks mit den Oelen. Wird das Gemische einige Zeit lang anhaltend gekocht, so tritt auch hier Seifenbildung ein, und man bekommt eine Talkerdeseife, schwimmend auf einer

Digitized by Google

gelben, bitter schmeckenden Flüssigkeit, welche Oelzucker und eine Portion ölsaurer Talkerde, wovon sie ihren bitteren Geschmack hat, so wie einen gelben Farbstoff enthält. Wasserfreie kaustische Talkerde wirkt nicht auf das Oel.

Die Hydrate der eigentlichen Erden verwandeln das Oel nicht in Seife.

Unter den Metalloxyden haben Zinkoxyd und Bleioxyd die Eigenschaft, unauflösliche Seifenarten mit den Oelen zu bilden, wenn sie mit diesen und Wasser gekocht werden. Das Kupferoxyd besitzt diese Eigenschaft nicht. Mit den übrigen ist es zwar noch nicht untersucht, aber es ist auch wenig wahrscheinlich, dafs andere, als Eisenoxydul- und Manganoxydulhydrat, diese Eigenschaft haben sollten. Letztere würden natürlicherweise nur bei völliger Abhaltung der Luft diese Wirkung hervorbringen können.

Kohlensaure feuerbeständige Alkalien, selbst in Form von zweifach kohlensauren, verwandeln die Oele langsam und bei anhaltendem Kochen in Seife. Diese Seifenbildung geht jedoch zu langsam und zu unvollständig vor sich, als dafs sie beim Seifensieden im Grofsen in Betracht käme. Sie gründet sich darauf, dafs das zweifach kohlensaure Alkali durch's Kochen zersetzt wird, und das gewöhnliche kohlensaure Alkali anfangs das Oel zu einer emulsionsartigen Auflösung aufnimmt, sich aber nachher durch Seifenbildung nach und nach zur Hälfte in Seife und zur Hälfte in zweifach kohlensaures Salz verwandelt, das wiederum während des Kochens unauflöslich zersetzt wird. Selbst kohlensaures Ammoniak verwandelt mit der Länge der Zeit eine Portion Oel in Seife.

Auch Borax und die entsprechende Verbindung der Borsäure mit Kali verwandeln, durch anhaltendes Kochen, eine Portion fettes Oel in Seife, während das Salz zu zweifach borsaurem wird.

Ich komme nun zur Beschreibung der einzelnen Producte der Seifenbildung.

Digitized by Google

A. Eigentliche fette Säuren, d. h. solche, welche bei der Destillation mit Wasser nicht mit übergehen.

α. Talgsäure (Stearinsäure).

Obgleich es von dieser Säure noch nicht erwiesen ist, dafs sie ein Product der Seifenbildung von fetten Pflanzenölen sei, da noch keine Versuche hierüber angestellt sind, so hat man doch Ursache sie darunter zu vermuthen. Chevreul stellte sie aus Hammeltalg, Schweineschmalz u. s. w. dar; da aber die Producte der Seifenbildung mit thierischem Fett hinsichtlich ihrer Qualität dieselben wie die von fetten Pflanzenölen sind, so darf man die Talgsäure in der Seife z. B. vom Stearin des Baumöls, der Cacaobutter erwarten. Zur Bereitung der Talgsäure wendet man am besten eine Seife aus Hammeltalg und Kali an. Ein Theil von solcher Seife wird in 6 Th. warmen Wassers aufgelöst, hierzu dann 40 bis 45 Th. kalten Wassers zugemischt, und das Ganze nun an einem zwischen +12° und 15° warmen Orte stehen gelassen. Dabei setzt sich eine perlmutterglänzende Materie ab, die aus einem Gemenge von zweifach talgsaurem und margarinsaurem Kali besteht. Sie wird auf's Filtrum genommen und gewaschen. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird abgedampft und mit etwas freier Säure vermischt, so dafs das in der Flüssigkeit durch die Fällung der zweifach talg- und margarinsauren Salze frei gewordene Kali gerade gesättigt wird. Man verdünnt sie hierauf wieder mit Wasser, wobei sie noch mehr zweifach talg- und margarinsaures Salz giebt. Durch vorsichtiges Wiederholen dieser Operation gelangt man endlich dahin, dafs die Auflösung nur ölsaures Alkali enthält. — Die niedergeschlagenen, ausgewaschenen Salze werden getrocknet und in Alkohol von 0,82 aufgelöst, wozu ungefähr das 20 bis 24fache Gewicht Alkohols nöthig ist. Beim Erkalten scheiden sie sich wieder aus dem Alkohol ab, der nur ein wenig zweifach ölsaures und zweifach mar-

Digitized by Google

garinsaures Kali aufgelöst enthält, welches letztere durch Abdampfung der Auflösung zu einem geringeren Volum gewonnen wird. Die zweifach talg- und margarinsauren Salze werden wieder in kochendheifsem Alkohol aufgelöst und anschiefsen gelassen; es bleibt dabei jedesmal immer mehr margarinsaures Alkali im Alkohol aufgelöst, und das Angeschossene besteht zuletzt nur aus zweifach talgsaurem Kali. Eine Probe, dafs man diesen Punkt erreicht hat, ist, dafs wenn man eine kleine Menge vom Salz im Kochen durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und nach dem Erkalten bis zu +50° in ein Gefäfs mit Wasser bringt, welches allmählich erhitzt wird, die fette Säure nicht eher schmilzt, als bis das Wasser +70° warm geworden ist. Schmilzt sie eher, so enthält sie noch Margarinsäure, und das Salz mufs dann noch weiter in Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt werden. — Nachdem man reines talgsaures Kali gewonnen hat, zersetzt man es durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser, läfst die Talgsäure dann erstarren, sammelt sie, und wäscht sie durch Umschmelzen in reinem Wasser von anhängender Chlorwasserstoffsäure aus.

Die Talgsäure kann nicht in isolirter Gestalt dargestellt werden. Die auf diese Weise erhaltene Säure ist wasserhaltig. Sie besitzt weder Geschmack noch Geruch. In der Wärme geschmolzen, erstarrt sie bei +70° zu Gruppen von glänzenden, weifsen, in einander verwebten Nadeln. Sie ist unauflöslich in Wasser, löst sich aber in kochendem wasserfreien Alkohol in allen Proportionen auf; gleiche Theile Säure und kochendheifser Alkohol schiefsen, beim Erkalten bis zu +50°, in glänzenden Schuppen an, und bei +45° gesteht die Auflösung gänzlich. Aus einer verdünnteren Auflösung in Alkohol schiefst sie in grofsen, glänzenden, weifsen Schuppen an. Sie wird von gleichen Theilen kochendheifsen Aethers von 0,727 aufgelöst, und krystallisirt beim Erkalten in schönen perlmutterglänzenden Blättern. Im luftleeren Raum kann sie unverändert uberdestillirt werden, enthält aber das Gefäfs atmosphärische Luft, so wird sie einem sehr

Digitized by Google

geringen Theile nach bei der Destillation zersetzt, das meiste geht unverändert, aber bräunlich und mit Spuren von brenzlichem Oel vermischt, über. In offener Luft erhitzt, brennt sie wie Wachs.

Das Verhalten der Talgsäure, und der fetten Säuren im Allgemeinen, zu Schwefel und Phosphor ist unbekannt. Mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt sie sich leicht und die Verbindung kann krystallisirt erhalten werden. Sie wird von Wasser gefällt. Bei höherer Temperatur zersetzen sie sich einander. Salpetersäure greift die Talgsäure in der Kälte nicht an, aber in der Wärme löst sie dieselbe allmählich unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas auf. Unterbricht man die Operation, wenn alle Talgsäure aufgelöst ist, und dampft im Wasserbade zur Trockne ab, so bleibt eine saure, gelbe, dicke, mit Krystallen untermengte Masse zurück. Sie besteht aus einer eigenen Säure, vermischt mit einem ölartigen, der Oelsäure ähnlichen Körper. Wird die Masse mit 25 bis 30 Th. kalten Wassers behandelt, so löst sich die Säure auf, die man nach dem Abdampfen in kleinen, verworrenen, blättrigen Krystallen erhält; sie scheint eine eigenthümliche Säure zu sein. Sie bildet sich auch durch Behandlung von Talg mit Salpetersäure. Sie ist scharf sauer, schmeckt nach angebranntem Bernstein, schmilzt in der Wärme, macht auf Papier Fettflecke, und läfst sich gröfstentheils unverändert sublimiren. Zur Auflösung bedarf sie zwischen 20 und 25 Th. kalten Wassers. Mit den Basen bildet sie eigene Salze, wovon die meisten in Wasser auflöslich sind. Mit Baryterde, Bleioxyd, Silberoxyd, Zinkoxyd und Manganoxydul bildet sie aus concentrirten Auflösungen, durch doppelte Zersetzung, Niederschläge, welche durch Zusatz von mehr Wasser wieder verschwinden.

Die wasserhaltige Talgsäure besteht aus 96,6 Proc. Säure und 3,4 Proc. Wasser, welches durch Vereinigung der Säure mit Bleioxyd abgeschieden werden kann. Die wasserfreie Säure besteht aus:

Digitized by Google

	Nach d. Versuchen.	Atome.	Nach d. Rechnung.
Kohlenstoff	80,145	70	79,963
Wasserstoff	12,478	135	12,574
Sauerstoff	7,377	5	7,463.

Ihr Atom wiegt 6699,5, und ihre Sättigungscapacität ist 2,99, d. h. in ihren neutralen Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Base wie 5:2, und sie steht daher mit Phosphorsäure und Arseniksäure in gleicher Categorie.

Die talgsauren Salze können durch Verbindung der Talgsäure mit Salzbasen, und zwar die auflöslichen unmittelbar, und die unauflöslichen durch doppelte Zersetzung hervorgebracht werden. Die Talgsäure treibt im Kochen die Kohlensäure aus, aber bevor dieſs z. B. mit kohlensaurem Kali geschieht, löst sich zuerst eine Portion Talgsäure in der Flüssigkeit auf. Dieſs gründet sich darauf, daſs die Talgsäure das Salz zuerst in zweifach kohlensaures verwandelt und dieses sich nachher beim Kochen zersetzt.

Talgsaures Kali. *a)* Neutrales, wird erhalten durch Digestion der Säure mit einer Auflösung von gleich viel Kalihydrat in 20 Th. Wassers. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich das neutrale Salz in Körnern aus, und in der Flüssigkeit bleibt freies Kali. Man scheidet das Salz ab, preſst davon die Mutterlauge gut aus, und löst es hierauf in dem 15 bis 21fachen Gewichte kochenden Alkohols von 0,821 auf. Beim Erkalten schieſst das Salz in kleinen, weiſsen, glänzenden Krystallschuppen an. Es fühlt sich weich an und schmeckt schwach alkalisch. Es verändert sich nicht in der Luft und schmilzt nicht bei $+100°$. Mit 10 Th. kalten Wassers vermischt, schwillt es allmählich zu einer schleimigen Masse auf, welche bei $+99°$ zu einer klaren, nach dem Erkalten wieder schleimig werdenden Flüssigkeit zergeht. Dieſs rührt davon her, daſs das Wasser das Salz zersetzt und zweifach talgsaures Kali abscheidet; ist aber die Menge des Wassers geringer, d. h. übersteigt sie nicht das 10 bis 50facha Gewicht des

Digitized by Google

Salzes, so kann es durch Kochen darin aufgelöst werden, aber beim Erkalten zersetzt es sich wieder. Wird 1 Th. neutrales, in 20 Th. kochenden Wassers aufgelöstes Salz mit 1000 Th. kalten Wassers oder darüber vermischt, so fällt eine in der Flüssigkeit perlmutterglänzende Materie nieder, welche beim Aufsammeln diesen Glanz verliert und fast zweifach talgsaures Kali ist. Eine gleiche Zersetzung erleidet das Salz beim Auflösen in Alkohol und Vermischen mit grofsen Mengen Wassers, oder beim Uebergiefsen des krystallisirten Salzes mit 3000 — 5000 Th. kalten Wassers; es wird dann nicht schleimig, sondern hinterläfst das saure Salz in Gestalt der Krystallschuppen des neutralen. In allen diesen Fällen nimmt das Wasser nur Kali mit unbedeutenden Spuren von Talgsäure auf. Es ist in 6½ Th. kochenden wasserfreien Alkohols auflöslich. Bei +66° bedarf es 10 Th. Alkohol von 0,821; bei +55° wird die Auflösung unklar, und bei +38° gesteht sie. 100 Th. kalten Alkohols dagegen lösen nicht mehr als 0,432 Th. Salz auf. Von Aether wird es, selbst im Kochen, sehr unbedeutend aufgelöst; 100 Th. kochenden Aethers nehmen nicht 0,16 Th. Salz auf, und er trübt sich nicht beim Erkalten. Das Aufgenommene ist zweifach talgsaures Kali, und das Unaufgelöste enthält einen Ueberschufs vom Alkali. Wasser und Aether zersetzen also das Salz auf entgegengesetzte Weise; ersteres nimmt daraus eine Portion Base, und letzterer eine Portion Säure auf. Alkohol dagegen verändert seine Neutralität nicht auf bemerkenswerthe Art.

b) Zweifach talgsaures Kali wird, wie schon gezeigt wurde, dadurch erhalten, dafs man das neutrale Salz durch Vermischung mit 1000 Th. Wassers oder darüber zersetzt. Es wird ausgepreſst, getrocknet und in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es beim Erkalten in kleinen, silberglänzenden, geruchlosen, sich zart anfühlenden Schuppen anschiefst. Dieses Salz schmilzt nicht bei +100°. Es besteht aus 1 Atom neutralem Salz, verbunden mit 1 Atom wasserhaltiger Säure, und kann von diesem Wasser nicht anders, als durch Zusatz einer an-

Digitized by Google

deren Basis befreit werden. Man kann es also als ein Doppelsalz mit Kali und Wasser zu Basen betrachten. Dieses Salz wird nicht von kaltem Wasser verändert, wird es aber mit 1000 Th. Wassers gekocht, so entsteht eine milchichte, unklare Flüssigkeit, welche aus einer Portion aufgelösten neutralen, und einer Portion aufgeschwemmten noch saureren Salzes besteht. Diese Auflösung wird zwischen +75° und 72° weniger unklar, fast halbdurchsichtig, fängt aber bei +67° wieder an sich zu trüben, was bis zu +24°, dem Maximum der Trübung, fortfährt. Kochendheifs filtrirt, läfst die Auflösung das noch saurere Salz auf dem Filtrum zurück, welches bei erneuerten Kochungen mit Wasser zuletzt ein vierfach talgsaures Kali zurückläfst. (Dieses bildet dann einen, im kochendheifsen Wasser schmelzenden, ölartigen Körper, der beim Erkalten erstarrt, in kaltem Wasser stark aufschwillt, und der, in kochendem Alkohol aufgelöst, zweifach talgsaures Kali, mit Hinterlassung von freier Talgsäure in der Auflösung, absetzt.) 100 Th. wasserfreien Alkohols lösen im Kochen 27 Th. zweifach talgsauren Kali's auf, behalten aber bei +24° nicht mehr als 0,36 Th. aufgelöst, wobei diese Portion, durch die Neigung des Alkohols, das Salz in neutrales zu verwandeln und die Talgsäure aufgelöst zu behalten, etwas mehr Talgsäure enthält, als das herauskrystallisirende. Eine Auflösung von zweifach talgsaurem Kali in Alkohol reagirt nicht auf Hematin (den Farbstoff aus dem Campeschenholz), wird aber eine damit gefärbte Alkoholauflösung mit Wasser vermischt, so entsteht ein Niederschlag, welcher viel vierfach talgsaures Kali eingemengt enthält, und die Flüssigkeit zeigt deutliche alkalische Reaction. Löst man das Salz in einem schwächeren, kochendheifsen Spiritus auf, und vermischt diese Auflösung tropfenweise mit einer blauen Infusion von Lackmus, so röthet sich die Farbe des letzteren durch den Ueberschufs von Säure im Salze. Wird darauf die Flüssigkeit mit viel Wasser vermischt, so wird die Farbe wieder blau, indem sich das saure talgsaure Salz niederschlägt, und gewöhnlich freies Alkali in der Flüssigkeit

Digitized by Google

läfst. Ist dagegen das talgsaure Salz in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, so wird er durch die ersten zugesetzten Tropfen von Lackmusinfusion nicht roth, weil der concentrirtere Alkohol die Einwirkung des zweifach talgsauren Salzes auf die mit der Farbe vom Lackmus verbundene Base zu verhindern scheint. Nach einem gewissen Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit, ohne gefällt zu werden, rothblau, und von noch mehr wird sie gefällt und wird blau. Aether, mit zweifach talgsaurem Kali gekocht, zieht Talgsäure mit höchst unbedeutenden Spuren vom Kalisalz aus, und verwandelt das Salz zuletzt in neutrales.

Talgsaures Natron: *a)* Neutrales, wird eben so wie das Kalisalz dargestellt. Nach der Auflösung in 25 Th. kochenden Alkohols, gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse, die sich gleich nachher in kleine, glänzende, halb durchsichtige Blätter bildende Krystalle verwandelt, die anfangs geschmacklos zu sein scheinen, nachher aber alkalisch schmecken. Von der Luft wird es nicht verändert, bei höherer Temperatur schmilzt es, und wird von kaltem Wasser nur sehr langsam und unbedeutend angegriffen. In 10 Th. kochendheifsen Wassers löst es sich zu einer dicken, halb durchsichtigen Masse auf, die bei $+62°$ erstarrt und undurchsichtig wird. Mit 40 Th. kochendheifsen Wassers vermischt, löst sie sich auf und kann filtrirt werden. Wird die Auflösung dann mit 2000 Th. Wassers vermischt, so schlägt sich zweifach talgsaures Natron nieder, und das Wasser behält nur Natron aufgelöst. 1 Th. talgsaures Natron wird von 20 Th. kochenden Alkohols von 0,821 aufgelöst, die Auflösung fängt bei $+71°$ bis 69° an unklar zu werden, gesteht dann und giebt zuletzt vorzüglich glänzende Krystalle. 100 Th. Alkohol können bei $+10°$ nicht mehr als 0,2 Th. talgsaures Natron aufgelöst behalten. Aether mit $\frac{1}{100}$ seines Gewichts Salz gekocht, wird beim Erkalten etwas unklar, hat aber, auf 100 Th., nicht mehr als 0,15 Th. Salz aufgenommen, welches Ueberschufs an Säure enthält. *b)* Zweifach talgsaures Natron,

Digitized by Google

auf die erwähnte Art bereitet, wird durch Auflösung in kochendheifsem Alkohol krystallisirt erhalten. Es ist leichter schmelzbar, als das neutrale Salz, ist in Wasser unauflöslich und in Alkohol leicht auflöslich.

Talgsaures Ammoniak entsteht, wenn man Talgsäure einer Atmosphäre von Ammoniakgas so lange ausgesetzt läfst, als noch Gas absorbirt wird. Das Salz ist weifs, fast geruchlos, alkalisch schmeckend, in einer Atmosphäre von Ammoniakgas sublimirbar, wobei während der Sublimation eine Portion Ammoniakgas entwickelt, aber beim Erkalten wieder aufgenommen wird. In Luft enthaltenden Gefäfsen destillirt, giebt es zuerst Ammoniak, und hierauf ein brenzliches saures talgsaures Ammoniaksalz. In heifsem, freies Ammoniak enthaltendem Wasser löst es sich auf, und setzt beim Erkalten glänzende Schuppen, wahrscheinlich von zweifach talgsaurem Ammoniak ab.

Talgsaure Baryterde, Strontianerde und Kalkerde erhält man am besten durch doppelte Zersetzung mittelst einer kochendheifsen Auflösung vom Kalisalz und den ebenfalls kochendheifsen Auflösungen irgend eines neutralen Salzes von diesen Erden. Sie bilden unauflösliche, geschmack- und geruchlose, weifse Pulver, welche bei stärkerem Erhitzen schmelzen. Talgsaures Bleioxyd: *a)* Neutrales, wird durch doppelte Zersetzung mit salpetersaurem Bleioxyd erhalten. Vollkommen ausgewaschen, ist es ein weifses, ganz geruch- und geschmackloses Pulver, welches beim Erhitzen schmilzt. *b)* Halb talgsaures Bleioxyd entsteht, wenn Talgsäure mit einer im Ueberschufs zugesetzten Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd gekocht wird. Es bildet ein farbloses, sehr leicht schmelzbares Pulver, welches nach dem Schmelzen durchsichtig bleibt und sich leicht zu Pulver reiben läfst.

Die übrigen talgsauren Salze sind bis jetzt noch nicht untersucht.

Digitized by Google

β. Margarinsäure.

Die Margarinsäure wird auf folgende Art erhalten: 1 Th. Baumölseife, am besten mit Kali zur Basis, wird hart getrocknet und 24 Stunden lang mit 2 Th. kalten Alkohols macerirt. Dabei löst sich das ölsaure Kali im Alkohol auf, und das margarinsaure bleibt unaufgelöst, welches mit kaltem Alkohol gut ausgewaschen und dann in 200 Th. kochendem aufgelöst wird. Beim Erkalten schiefst das margarinsaure Alkali, noch mit einer kleinen Menge ölsaurem verunreinigt, an. Man löst es wieder in Alkohol auf, und läfst es noch einmal krystallisiren. Man zersetzt dann eine Portion davon mit Chlorwasserstoffsäure, und wenn die dadurch abgeschiedene Säure nicht eher als bei +60° schmilzt, so ist das margarinsaure Salz rein. Schmilzt sie eher, so enthält sie noch Oelsäure, und das Salz mufs daher wieder aufgelöst und umkrystallisirt werden. Man erhält dasselbe auch durch Behandlung der Seife mit Wasser, so wie bei der Talgsäure erwähnt wurde, wobei sich zweifach margarinsaures Kali niederschlägt, das man hierauf mit Alkohol behandelt und so lange umkrystallisirt, bis dafs eine Portion daraus abgeschiedener Säure nicht früher als bei +60° schmilzt.

Man zersetzt das reine margarinsaure Salz im Kochen mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch sich die Margarinsäure in Gestalt eines Oeles abscheidet. Man läfst sie erstarren, wäscht die saure Mutterlauge ab, schmilzt die Säure noch einmal in reinem Wasser, löst sie in kochendheifsem Alkohol auf, und läfst die Auflösung langsam erkalten, wobei die Säure in Krystallen anschiefst. Diese Säure ist in ihren Verhältnissen der Talgsäure vollkommen ähnlich, von der sie sich nur durch ihre leichtere Schmelzbarkeit und durch ihre kleineren, dichter verwebten und weniger glänzenden Krystalle unterscheidet. Sie ist in Wasser unauflöslich, in Alkohol und in Aether sehr leicht auflöslich; sie röthet das Lackmuspapier und zersetzt mit Hülfe von Wärme die kohlensauren Alkalien. Sie kann über-

Digitized by Google

destillirt werden, wird aber bei Zutritt der Luft gelblich und schwach brenzlich.

Die Margarinsäure kann nicht in isolirter Form erhalten werden, sondern die auf die erwähnte Art bereitete ist wasserhaltig, und besteht aus 96,6 Proc. Säure und 3,4 Proc. Wasser, welches durch Bleioxyd ausgetrieben werden kann.

Die wasserfreie Säure besteht aus:

	Nach Versuchen.	Atome.	Nach d. Rechnung.
Kohlenstoff	79,053	35	78,67
Wasserstoff	12,010	65	12,26
Sauerstoff	8,937	3	9,07.

Ihre Sättigungscapacität ist 3,02, d. i. $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Ihr Atom wiegt 3307,6.

Die grofse Aehnlichkeit in den äufseren Eigenschaften, in der Sättigungscapacität, und selbst im Verhalten der Salze mit der Talgsäure, könnten leicht die Vermuthung erregen, die Margarinsäure sei nichts anderes als eine Verbindung von Oelsäure mit Talgsäure. Auch hat sich Chevreul diesen Einwurf gemacht. Dagegen aber spricht, dafs man immer die Talgsäure von der Oelsäure trennen kann, während es nie glückte, aus der Margarinsäure oder ihren Salzen eine fette Säure abzuscheiden, welche eine höhere Temperatur als $+60°$ zum Schmelzen erforderte. Ferner enthält die Margarinsäure mehr Sauerstoff, als sowohl die Oelsäure, als wie die Talgsäure, welche beide fast gleich viel enthalten, die eine nämlich 7,46, und die andere 7,59, was ein entscheidender Beweis für ihre Selbstständigkeit zu sein scheint. Aber auf der anderen Seite ist es zu bewundern, wie die Verschiedenheit von Körpern mit so gleichen Eigenschaften, wie die Talgsäure und Margarinsäure sind, entdeckt werden konnte, was ohne den äufsersten Grad von Aufmerksamkeit bei den Versuchen nicht möglich gewesen wäre. Chevreul entdeckte diefs auf die Weise, dafs er Margarinsäure aus Seife von verschiedenen Thierfett-Arten erhalten hatte, und dabei fand, dafs diese Säuren, bei übrigens völliger

Digitized by Google

Gleichheit, bei ungleichen Temperaturen schmolzen. Bei Untersuchung der Ursache dieser ungleichen Schmelzbarkeit fand er, daſs z. B. aus Menschenfett eine fette Säure erhalten würde, welche nie zu gröſserer Schwerschmelzbarkeit als +60° gebracht werden konnte, während er dagegen aus Hammeltalg und Schweineschmalz eine abscheiden konnte, die bei +70°, und eine andere, die bei +60° schmolz, worauf er dieselben einzeln untersuchte, und da er in der Talgsäure weniger Sauerstoff fand, so nannte er diese anfangs margarinichte Säure, was er später passender in Talgsäure umänderte.

Die margarinsauren Salze haben mit den talgsauren so viele Aehnlichkeit, daſs man das von diesen Gesagte auch auf die margarinsauren anwenden kann. Margarinsaures Kali: *a)* Neutrales, erhält man, wenn die Säure in dem 10fachen ihres Gewichtes kochenden Wassers, welches ein mit der Säure gleiches Gewicht Kalihydrat enthält, aufgelöst wird. Es setzt sich beim Erkalten in Körnern ab, die weicher sind, als die vom talgsauren Salz. In kochendheiſsem Alkohol aufgelöst, erhält man es beim Erkalten in Schuppen von einigem Perlmutterglanz angeschossen, der sich indessen nach einiger Zeit, selbst in der Alkohol-Auflösung, verliert. Wird dieses Salz mit dem 10fachen Gewichte Wassers übergossen, so schwillt es darin auf und bildet eine durchscheinende Gallert, die beim Erhitzen bis zu +70° klar wird, bei +60° unklare Streifen zu zeigen anfängt, und damit langsam fortfährt, bis sie wieder bei +15° Gallert bildet. Von einer gröſseren Menge Wassers wird es in zweifach margarinsaures verwandelt. 100 Th. Alkohol von +10° können 1,21 Th. Salz aufgelöst behalten. Werden 10 Th. Alkohol von 0,821 mit 1 Th. Salz gekocht, so löst es sich auf, die Auflösung gesteht bei +43°, kann bei +40°, ohne auszuflieſsen, umgewendet werden, und wird bei +38° vollkommen undurchsichtig. Aether löst dasselbe nicht auf, zieht aber 0,015 seines Gewichts Margarinsäure aus. In einer, bei +12° im Maximum der Feuchtigkeit befindlichen Luft gelassen, ziehen 10 Th.

Digitized by Google

dieses Salzes 10,5 Th. Feuchtigkeit an, ohne flüssig zu werden. *b)* Zweifach margarinsaures Kali erhält man aus Kaliseife durch Zersetzung des neutralen Salzes mittelst Wassers, und bildet kleine, perlmutterglänzende Schuppen, die weniger Glanz haben, als das talgsaure Salz. Kochendes Wasser nimmt daraus etwas Natron auf. 100 Th. Alkohol von 0,834 lösen, bei +67°, 31,37 Th. von diesem Salze auf, behalten aber bei +20° nur 0,31 Th. aufgelöst. Wird die Auflösung in warmem Alkohol zu einer gröfseren Menge Wassers gemischt, so schlägt sich ein margarinsaures Salz mit gröfserem Säureüberschufs nieder. Die beim talgsauren Salze erwähnten Farbenerscheinungen mit Hematin und Lackmus finden auch mit diesem Salze statt.

Margarinsaures Natron wird gerade so wie das Kalisalz erhalten. Es schiefst aus einer warmen Auflösung in Alkohol in kleinen, halbdurchsichtigen Blättchen an. Es schmeckt nach einem Augenblick schwach alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es. Kaltes Wasser wirkt wenig auf dieses Salz, selbst wenn 1 Th. Salz mehrere Tage lang mit 600 Th. Wasser übergossen stehen gelassen wird. In 10 Th. +80° warmen Wassers löst es sich vollständig auf. Bei +57° wird die Auflösung unklar, und bei +54° ist sie zu einer weifsen Gallert erstarrt. Auch mit dem 100fachen Gewichte Wassers sind die Erscheinungen dieselben. Das Wasser kann aus der erstarrten Masse, die ein Gemenge von neutralem Salz mit sehr wenigem sauren ist, ausgedrückt werden. Wird aber diese kochendheifse Auflösung mit vielem kalten Wasser vermischt, so wird das Salz zersetzt und scheidet zweifach margarinsaures Natron ab. 20 Th. kochendheifsen Alkohols lösen 1 Th. neutrales Salz auf; bei +72° fängt die Auflösung an unklar zu werden, bei +62° fängt sie an zu gestehen, bei +58° ist sie ganz erstarrt, und bildet eine gelatinöse Masse und keine Krystalle, wozu eine weit verdünntere Auflösung nöthig ist. Bei +100° behalten 100 Th. Alkohol nur 0,38 Th. trocknes margarinsaures Natron aufgelöst. 100 Th. Aether ziehen aus dem Salze 0,17 Th.

Mar-

Digitized by Google

Margarinsäure aus. In mit Feuchtigkeit gesättigter Luft gelassen, nimmt dieses Salz bei +12° höchstens 14 Th. Feuchtigkeit auf 100 auf.

Margarinsaures Ammoniak erhält man sowohl durch Sättigung der Säure mit Ammoniakgas, als auch durch Auflösen derselben in schwachem kaustischen Ammoniak; beim Erkalten schiefst ein Salz in kleinen, perlmutterglänzenden Schuppen an, welches indefs ein saures ist. Wird die Säure in concentrirtem Ammoniak aufgelöst, so bildet sie eine gelatinöse, mehr oder weniger durchsichtige Masse. Der Luft ausgesetzt, verliert das neutrale Salz etwas Ammoniak und wird sauer.

Margarinsaure Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, so wie neutrales margarinsaures und halb margarinsaures Bleioxyd werden ganz so wie die entsprechenden talgsauren Salze bereitet, mit denen sie gleiche Verhältnisse haben.

γ. Oelsäure.

Bei der Darstellung dieser Säure fängt man damit an, dafs man wohl ausgetrocknete Kaliseife mit kaltem, wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher das ölsaure Kali auflöst und das margarinsaure unaufgelöst läfst. Leinöl- oder Hanföl-Seife enthält fast nur ölsaures Kali, und nur wenige Procente margarinsaures. Die Auflösung wird von dem unauflöslichen margarinsauren Salz abfiltrirt, noch einmal abgedampft, und der Rückstand kalt mit der geringsten zur Auflösung erforderlichen Menge wasserfreien Alkohols behandelt, von dem noch unaufgelösten margarinsauren Salz abgegossen, dann mit Wasser vermischt, und im Kochen mit Weinsäure oder Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Eine andere Methode ist folgende: Man verdünnt eine Auflösung von Kaliseife mit einer grofsen Menge Wassers, man seiht das dadurch niedergefallene saure margarinsaure Salz ab, dampft die Flüssigkeit wieder zu einem geringeren Volum ein, sättigt das freigewordene

Digitized by Google

Kali mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt wieder mit viel Wasser, filtrirt, dampft ab, sättigt mit Säure und verdünnt wieder, und wiederholt dieſs Alles so oft, als sich noch beim Verdünnen perlmutterglänzendes, saures margarinsaures Alkali bildet. So wie dieſs nicht mehr geschieht, sondern das, was sich noch absetzen sollte, schleimig und nicht perlmutterglänzend ist, wird die Auflösung abgedampft und darauf mit Chlorwasserstoffsäure in geringem Ueberschuſs zersetzt.

Die abgeschiedene Säure hat das Ansehen eines Oeles und ist etwas gelblich, was von einer fremden Materie herrührt. Man trennt sie von der sauren Flüssigkeit und schüttelt sie mit warmem Wasser. Sie ist noch nicht vollkommen frei von Margarinsäure, weshalb man sie nach und nach gradweise einer niedrigeren Temperatur aussetzt. Die Margarinsäure krystallisirt dann heraus und die Oelsäure wird durch Papier davon abfiltrirt. Hierauf wird sie noch mehr abgekühlt und zuletzt bis zu 0°. Würde man die Säure auf einmal bis zu 0° abkühlen, so könnte es leicht geschehen, daſs das Ganze erstarrte, und daſs die Säure von dem Herauskrystallisirten nicht getrennt werden könnte. Die bei 0° nicht erstarrte Säure ist ein farbloses Oel, welches einen gelinde ranzigen Geruch und Geschmack besitzt. Ihr spec. Gewicht ist bei $+18°$ $=0{,}898$. Sie gesteht bei einigen Graden unter 0° zu einer weiſsen, aus Krystallnadeln bestehenden Masse. Im luftleeren Raum kann sie unverändert überdestillirt werden. In Berührung mit der Luft geht der gröſste Theil unverändert über, aber ein Theil davon wird brenzlich, bildet brenzliches Oel und Essig, so wie Kohlensäure- und Kohlenwasserstoffgas. Von Wasser wird sie nicht aufgelöst, röthet aber die Lackmusinfusion und zersetzt beim Erhitzen die kohlensauren Alkalien, obgleich sie aus der Auflösung ihrer neutralen Salze von Kohlensäuregas ausgefällt wird. In Alkohol von 0,822 ist sie in allen Verhältnissen auflöslich. Von Wasser wird sie daraus niedergeschlagen, und dadurch am besten von dem ihr anhängenden gelben Farbstoff gereinigt.

Digitized by Google

Bei niedriger Temperatur vereinigt sie sich ohne Zersetzung mit Schwefelsäure. In der Wärme schwärzt sich das Gemische, und über +100° zersetzt sich die Säure, unter Entwickelung von schweflichtsaurem Gas, sehr schnell in eine kohlige Masse. Mit Salpetersäure erzeugt sie dieselbe krystallinische Säure, welche die Talgsäure mit der Salpetersäure giebt.

Die Oelsäure verbindet sich mit der Margarinsäure und der Talgsäure in allen Verhältnissen. Bei Behandlung dieser Verbindung mit kaltem Alkohol, bleibt der gröfste Theil der festen Säuren unaufgelöst, während die Oelsäure mit einer geringeren Quantität derselben aufgenommen wird. Bei +60° löst Alkohol das ganze Gemische auf. Die festen Säuren schiefsen, mit Oelsäure verunreinigt, an, während der gröfste Theil der letzteren in Auflösung bleibt, aber verunreinigt mit ersteren. Es ist nicht möglich, mit völliger Sicherheit zu entscheiden, wann man die Oelsäure absolut rein habe, und Chevreul hält sich nicht für völlig überzeugt, dafs es ihm geglückt sei, die letzten Antheile Oelsäure von den festen Säuren, oder die letztern Antheile Margarinsäure von der Oelsäure zu scheiden. Er hat, durch Ausmittelung ihres Schmelzpunktes, in ungleichen Gemengen die Proportionen dieser Gemenge durch folgende, auf directe Versuche gegründete, Tabelle zu bestimmen gesucht:

Digitized by Google

Oelsäure	Margarinsäure	Wird unklar bei	Gesteht bei	Oelsäure	Margarinsäure	Schmelzpunkt	Oelsäure	Margarinsäure	Schmelzpunkt	Oelsäure	Margarinsäure	Schmelzpunkt
99	1	+ 2°	0°	74	26	35,5	49	51	44,3	24	76	49,5
98	2	7	+ 2°	73	27	36	48	52	44,5	23	77	49,8
97	3	7	3	72	28	36,5	47	53	45	22	78	50
96	4	7,5	5	71	29	37	46	54	45	21	79	50
95	5	9,5	7	70	30	37,5	45	55	45,7	20	80	50,2
94	6	11	8	69	31	38	44	56	46	19	81	50,3
93	7	15	9	68	32	38,5	43	57	46,3	18	82	50,7
92	8	15	10	67	33	38,7	42	58	46,5	17	83	51
91	9	16	14	66	34	39	41	59	46,5	16	84	51,5
90	10	21	17	65	35	39,5	40	60	46,7	15	85	51,8
89	11	25	18	64	36	39,7	39	61	47	14	86	52
88	12	26	21	63	37	40	38	62	47,7	13	87	52
87	13	26	24	62	38	40,3	37	63	47,7	12	88	52,5
86	14	27	25,5	61	39	41	36	64	47,8	11	89	52,5
85	15	28	*) 26,5	60	40	41	35	65	48	10	90	53
84	16	30	27,5	59	41	41,7	34	66	48	9	91	53
83	17	30	28,5	58	42	42	33	67	48	8	92	53,2
82	18	32	29,5	57	43	42	32	68	48,2	7	93	54
81	19	32	30,5	56	44	42,2	31	69	48,3	6	94	54
80	20	32,5	31,5	55	45	42,5	30	70	48,5	5	95	54
79	21	35	32	54	46	43	29	71	48,5	4	96	54,2
78	22	35	33	53	47	43,5	28	72	48,5	3	97	54,7
77	23	36	34	52	48	43,7	27	73	48,7	2	98	55
76	24	36	34,5	51	49	44	26	74	49,2	1	99	55
75	25	36,5	35,5	50	50	44	25	75	49,5			

Die Oelsäure läßt sich, gleich den vorhergehenden, nicht in isolirtem Zustand erhalten, sondern ist immer wasserhaltig. Sie enthält 96,2 Th. Säure und 3,8 Th. Wasser. Die wasserfreie Säure besteht aus:

	Nach d. Versuchen,	Atome.	Nach d. Rechnung.
Kohlenstoff	80,972	70	81,32
Wasserstoff	11,359	117	11,09
Sauerstoff	7,699	5	7,59.

*) Von dieser Zahl an sind die Thermometergrade Schmelzpunkte.

Digitized by Google

Das Atom der Oelsäure wiegt dann 6587. Sie sättigt eine Quantität Basis, deren Sauerstoff 3,036 ist, d. h. der sich zum Sauerstoff der Säure $=2:5$ verhält, und steht daher mit der Talgsäure in einer Klasse. Nach dieser Berechnung, welche vollkommen mit den Resultaten der Analyse von den ölsauren Salzen übereinstimmt, enthält die Oelsäure mehr Wasser als sie enthalten sollte, was indessen wohl einer Unvollkommenheit im analytischen Versuche mit der wasserhaltigen Säure, die aus 96,7 Säure und 3,3 Wasser bestehen sollte, zuzuschreiben sein möchte.

Ich habe im Vorhergehenden die Zusammensetzung der fetten Säuren nach Chevreul's Analysen und Berechnungen aufgestellt. Bei den Vergleichungen, welche ich zwischen seinen Resultaten anstellte, glaubte ich eine Beziehung in der Zusammensetzung derselben zu finden, die ich hier nicht übergehen darf. Die Talgsäure enthält 70 Atome Kohlenstoff, und die Margarinsäure 35, oder die halbe Anzahl (in Chevreul's *Recherches* steht durch Verschreibung 34). Den Wasserstoffgehalt der Talgsäure hat er zu 135 berechnet; aber man wird aus dem unten angeführten tabellarischen Resultat finden, dafs 134 mit der Analyse übereinstimmender ist. Dagegen enthält die Margarinsäure 65; nimmt man eine so geringe Fehlerhaftigkeit im Resultat der Analyse an (was auch die Unmöglichkeit, alle Oelsäure absolut abzuscheiden, rechtfertigen kann), so dafs diese 65 eigentlich 67 sein sollten, so ist das aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzte Radikal in diesen beiden Säuren einerlei und aus $C^{35}H^{67}$ zusammengesetzt, und nennen wir dieses Radikal R, so besteht die Talgsäure aus $2R+5O$, und die Margarinsäure aus $R+3O$; ein Verhältnifs, welches mit dem der Unterschwefelsäure zur Schwefelsäure, und dem der Chlorsäure zur oxydirten Chlorsäure übereinstimmt, und welches die Ursache der Aehnlichkeit, welche diese Säuren mit einander haben, sein kann.

Die Oelsäure dagegen stimmt mit der Talgsäure darin überein, dafs das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Sauerstoff gleich ist mit demselben Verhältnifs in der

Digitized by Google

Talgsäure, aber sie enthält ein aus $C^{35}H^{69}$ zusammengesetztes Radikal, welches demnach 7 Atome Wasserstoff weniger enthält, und 2 Atome von diesem Radikal sind mit 5 Atomen Sauerstoff verbunden. Nach Chevreul's eben angeführter Berechnung würde die Oelsäure nur 117 Atome Wasserstoff enthalten, aber die folgende Tabelle zeigt, dafs es eigentlich 120 sind.

	Talgsäure.			Margarinsäure.			Oelsäure.		
Bestandtheile.	Atome	Versuch	Rechnung	Atome	Versuch	Rechnung	Atome	Versuch	Rechnung
Kohlenst.	70	80,145	80,01	35	79,053	78,38	70	80,942	81,09
Wasserst.	134	12,478	12,51	67	12,010	12,59	120	11,359	11,34
Sauerstoff	5	7,377	7,48	3	8,937	9,03	5	7,699	7,57
Atomgew.		6687,2			3320,7			6606,0	
Sättigungscapacität		2,992			3,612			3,028	

Die ölsauren Salze gleichen nicht denen der vorhergehenden Säuren. Es fehlt ihnen im Allgemeinen die Neigung zu krystallisiren, und die von unauflöslichen und pulverförmigen nicht ganz freien, sind vor dem völligen Eintrocknen schleimig.

Oelsaures Kali: *a)* Neutrales erhält man, wenn eine auf die zuvor erwähnte Weise von margarinsaurem Salz gereinigte Auflösung des Salzes mit kaustischem oder kohlensaurem Kali, oder auch mit Chlorkalium vermischt wird, bis dafs sich aus der Flüssigkeit das ölsaure Kali abscheidet, welches man auf Papier nimmt, abtropft, auspreſst, trocknet und in dem 3 bis 4fachen Gewicht wasserfreien Alkohols auflöst, welcher das zur Fällung angewandte Salz zurückläfst. Die Alkohol-Auflösung wird langsam abgedampft, wobei sich bisweilen Krystalle von ölsaurem Kali bilden. Eingetrocknet ist es farblos, leicht zu pulvern, fast ohne Geruch, und schmeckt bitter und zugleich alkalisch. Wird es mit seinem doppelten Gewichte Wassers vermischt, so schwillt es darin zu einer durchsichtigen Gallert auf, und setzt man noch einmal so

Digitized by Google

viel Wasser zu, so verwandelt es sich in eine syrupartige Flüssigkeit (Seifenleim). Mit noch mehr Wasser verdünnt, erhält es sich klar, scheint aber doch nach längerer Zeit ein schleimiges, saures ölsaures Kali abzusetzen. In feuchter Luft zerfliefst es langsam, und nimmt bis das 1,66fache seines Gewichtes Wasser auf. 1 Th. ölsaures Kali, mit 1 Th. Alkohol von 0,821 vermischt, verbindet sich bei +13° nicht damit. Aber bei +50° bildet es eine vollständige Auflösung, die sich bei +40°,5 zu trüben anfängt, bei +30° eine breiartige Masse, und bei +12° fest ist. Wird das Salz mit Hülfe der Wärme in 2 Th. Alkohol aufgelöst, so erhält sich die Auflösung bei +12° klar; bei +10° setzt sie einige Krystalle vom Salze ab, und auf 100 Th. Alkohol enthält dann die übrigbleibende Auflösung 46,4 Th. Salz. 100 Th. Aether lösen im Kochen 3,43 Th. Salz auf, und nach dem Erkalten erhält sich die Flüssigkeit klar. *b)* Zweifach ölsaures Kali erhält man, wenn 100 Th. Oelsäure mit einer Auflösung von 8,9 Th. wasserfreien Kali's, d. h. mit 10,62 Th. geschmolzenen Kalihydrats in 400 Th. Wassers, vermischt, und dieses Gemische bei gelinder Wärme digerirt wird. Es bildet dann eine gelatinöse Masse, die sich mit 1000 Mal so viel Wasser vermischen läfst, ohne davon aufgelöst oder zersetzt zu werden. Die schleimige Masse ist sehr schwer vom Filtrum zu bringen. Das Salz ist sowohl in kaltem als in warmem Alkohol auflöslich, und die Auflösung röthet Lackmus; beim Verdünnen mit Wasser wird sie aber wieder blau, obgleich nichts sichtbar daraus gefällt wird.

Oelsaures Natron erhält man sowohl aus Natronseife, auf die Weise, wie das Kalisalz, als auch dadurch, dafs man die Säure in einer Auflösung von kaustischem Natron im Ueberschufs auflöst. Das Salz bildet eine in der alkalischen, selbst warmen Flüssigkeit unauflösliche Gallert, die beim Erkalten erhärtet. Sie wird aus der Flüssigkeit genommen, zerdrückt und ausgepreſst, und darauf, wie das Kalisalz, mit Alkohol behandelt. Wird diese Auflösung in Alkohol verdunsten gelassen, so bleibt

Digitized by Google

das Salz in Gestalt einer festen, halb durchsichtigen Masse zurück, die spröde ist und sich leicht vom Glase ablöst. Es ist farblos, hat wenig Geruch und schmeckt alkalisch. Es löst sich sehr leicht in 10 Th. Wasser von +12° auf. Es zieht zwar hygroscopische Feuchtigkeit an, zerfliefst aber nicht. Verdünnung mit Wasser bringt, wenigstens nicht in kürzerer Zeit, keinen Niederschlag von saurem ölsauren Natron hervor. Mit 5 Th. Alkohols von 0,821 geht keine Auflösung in der Kälte vor sich, und nur unvollständig in der Wärme. Von 10 Th. wird es mit Hülfe der Wärme aufgelöst, bei +32° fängt die Auflösung an sich zu trüben. 100 Th. Alkohol behalten bei +13° nur 4,84 Th. ölsaures Natron aufgelöst. 100 Th. Aether lösen bei seinem Kochpunkt nicht 2 Th. Salz auf; beim Erkalten trübt er sich und behält bei +10° nur 1,14 Th. aufgelöst, was einen grofsen Ueberschufs von Oelsäure enthält und Lackmus röthet. Ein zweifach ölsaures Natron existirt, ist aber nicht untersucht.

Oelsaures Ammoniak entsteht durch Vermischen von Oelsäure mit kaustischem Ammoniak; die Verbindung geht sogleich mit Wärme-Entwickelung vor sich, das Salz scheidet sich in gelatinöser Form ab, löst sich aber durch Verdünnung mit Wasser vollständig auf; die Auflösung trübt sich und verliert beim Kochen Ammoniak.

Oelsaure Baryterde: *a)* Neutrale entsteht sowohl durch Vereinigung der Oelsäure mit Baryterdehydrat, oder selbst kohlensaurer Baryterde im Kochen, als auch durch Fällung von Chlorbaryum mit ölsaurem Natron. Sie bildet ein in Wasser unauflösliches, farbloses und geschmackloses Pulver, das in geringem Grade in kochendem Alkohol auflöslich ist. In Alkohol aufgelöste Oelsäure löst dieselbe zu einem Salz mit grofsem Säureüberschufs auf. Sie löst sich auch in einer bestimmten Menge in Oelsäure auf, aber diese sauren Salze sind nicht näher untersucht.

Folgende Salze entstehen alle durch doppelte Zersetzung mittelst der kochenden Auflösungen von ölsaurem Natron und einem auflöslichen Salz der Base: Oelsaure

Strontianerde, pulverförmig, wie das Baryterdesalz. Oelsaure Kalkerde, farblos, pulverförmig, bei gelinder Wärme schmelzend. Oelsaure Talkerde, weifse halbdurchsichtige, zwischen den Fingern erweichende Körner. Oelsaures Zinkoxyd, weifs, pulverförmig, schmilzt unter +100°. Oelsaures Kobaltoxyd scheidet sich schwierig ab, ist blaugrün, und wird, wie das Oxydhydrat, an der Luft grün. Oelsaures Nickeloxyd scheidet sich schwierig ab, und bildet ein apfelgrünes Pulver. Oelsaures Kupferoxyd ist grün und so leicht schmelzbar, dafs es schon flüssig zu werden anfängt, wenn es dem unmittelbaren Sonnenlicht ausgesetzt wird. Halb ölsaures Bleioxyd entsteht durch Digestion von basisch essigsaurem Bleioxyd mit Oelsäure. Dieses Salz ist bei +20° weich, schmilzt bei +100°, und ist, nachdem es gänzlich geschmolzen ist, vollkommen durchsichtig. Oelsaures Chromoxydul, durch Fällung dargestellt, ist violett, erhält sich lange weich, erhärtet aber zuletzt an der Luft.

Die nun abgehandelten fetten Säuren haben, als Bestandtheile der Seifen und Bleipflaster, eine grofse Anwendung. Man hat aber auch versucht, denselben, vorzüglich den festen, noch eine andere zu geben, nämlich als Brennmaterial, und sie können in der Hinsicht mit dem Wachse in sofern verglichen werden, als sie nicht fett machen, aber mit klarer und reiner Flamme brennen. Sie können zu diesem Endzweck sowohl aus Seife, als auch durch Destillation von vegetabilischem oder animalischem Fett bereitet werden.

δ. Durch Verseifung des Ricinusöls erzeugte fette Säuren.

Man verwandelt 8 Th. Ricinusöl in Seife mittelst einer Auflösung von 2 Th. Kalihydrat in 4 Th. Wasser, wobei innerhalb weniger Minuten eine durchsichtige, zähe, in Wasser vollkommen auflösliche Masse entsteht, die sich durch einen Zusatz von überschüssigem Kali aus der Flüs-

Digitized by Google

sigkeit nicht ausscheidet. Diese Seife zeichnet sich durch einen äufserst bitteren Geschmack aus. Wird ihre Auflösung mit Kochsalz vermischt, so scheidet sich Natronseife aus, und zwar so vollständig, dafs die ausgesalzene Flüssigkeit, auf der sie schwimmt, von Säuren nicht unklar wird. Bei dieser Seifenbildung entsteht, wie bei der Saponification anderer Oele, 8 Proc. vom Gewicht des Ricinusöls Oelzucker, und die Quantität der neugebildeten fetten Säure beträgt 94 Proc. Man scheidet die fetten Säuren von der Base mittelst Chlorwasserstoffsäure und wäscht sie mit Wasser aus, wobei ein rothgelbes, geruchloses Oel von sehr scharfem Geschmack übrig bleibt. Es besteht aus drei Säuren, von denen sich die eine nach einigen Stunden, bei einer Temperatur von +15° bis +18°, in fester Form, aber in sehr geringer Menge absetzt.

a) Ricintalgsäure. Diese feste, auf eben erwähnte Art gewonnene Säure, wird zwischen Papier ausgepreſst und in kochendem concentrirten Alkohol aufgelöst, aus dem sie beim Erkalten in perlmutterglänzenden, zart anzufühlenden Schuppen anschieſst. Diese Säure ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unauflöslich, aber auflöslich in ihrem halben Gewicht kochenden Alkohols. Diese Auflösung röthet die Lackmustinctur sehr stark. Die Ricintalgsäure schmilzt etwas über +130°, und bei der Destillation geht ein guter Theil davon unverändert über. Mit den Basen bildet sie Salze, welche denen der zuvor beschriebenen Säuren vollkommen ähnlich sind. Ihre Verbindung mit Talkerde ist in Alkohol auflöslich. Diese Säure besteht aus 70,5 Kohlenstoff, 10,91 Wasserstoff und 18,59 Sauerstoff. Die relativen Volume sind so lange noch unbestimmt, als die Sättigungscapacität der Säure unbekannt ist. — Bussy und Lecanu, welche anfangs diese Säure, meiner Meinung nach sehr passend, *Acide stearoricinique* nannten, änderten diesen Namen später in *Acide margaritique* um, den ich für sehr übel gewählt halte.

b) Ricinsäure *(Acide ricinique)*. Die ölartige Verbindung, aus welcher sich die Ricintalgsäure abgesetzt hat, erstarrt bei —6°, ohne zuvor Krystalle von letztge-

Digitized by Google

nannter Säure abzusetzen. Sie besteht aus Ricinsäure und Ricinölsäure, woraus sich eine Portion von ersterer dadurch absetzt, dafs man das Gemenge aus einer kleinen Retorte destillirt, bis dafs $\frac{1}{4}$ übergegangen ist, welches dann dem gröfseren Theile nach Ricinsäure ist. Sie ist bei $+10°$ fest, und kann durch Pressen zwischen Löschpapier von der flüssigen Ricinölsäure befreit werden. Diese Säure bildet eine perlmutterglänzende Masse von scharfem, nicht sogleich bemerklichem, aber lange anhaltendem Geschmack. Sie schmilzt bei $+22°$ zu einem farblosen Oel, und gesteht beim Erkalten zu einem krystallinischen Fett. Sie läfst sich bei einer wenig erhöhten Temperatur überdestilliren und behält nachher ihren Schmelzpunkt unverändert. Sie ist in Wasser unauflöslich, aber leicht auflöslich in Alkohol und in Aether, und diese Auflösungen röthen stark das Lackmuspapier. Bei $+12°$ löst 1 Th. Alkohol 3 Th. Säure auf, wovon bei niedrigerer Temperatur ein Theil wieder anschiefst. Gleiche Theile Alkohol und Säure geben bei $-8°$ Krystalle, aber 2 Th. Alkohol auf 1 Th. Säure erhalten sich bei $-16°$ klar. Die Auflösung in Alkohol wird von Wasser getrübt, aber selbst bei Zusatz vom $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht vom Alkohol Wassers wird das Gemenge beim Aufkochen wieder klar. 1 Th. Aether löst 3 Th. Säure bei $+18°$ auf, bei $0°$ aber krystallisirt der gröfste Theil wieder heraus. Ihre Verbindungen mit den Alkalien bilden, sowohl in Alkohol als in Wasser auflösliche, Seifen. Sie geben mit Chlorcalcium, so wie mit Chlormagnesium, einen käseähnlichen Niederschlag, aber der vom Talkerdesalz ist in Alkohol auflöslich und kann Talkerde im Ueberschufs aufnehmen, so dafs diese Auflösung in Alkohol alkalisch reagirt. Aus dieser Auflösung kann die ricinsaure Talkerde in perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden. Ricinsaures Bleioxyd ist ebenfalls in Alkohol auflöslich und reagirt mit Ueberschufs an Basis alkalisch. Diese Säure besteht aus 73,56 Kohlenstoff, 9,86 Wasserstoff und 16,58 Sauerstoff. Die relative Anzahl von Atomen, so wie die Sättigungscapacität der Säure, sind unbekannt.

c) Ricinölsäure *(Acide oleoricinique)* ist sehr

Digitized by Google

schwer von der vorhergehenden zu trennen; man kühlt das Gemenge künstlich bis zu —2° ab, und preſst die erstarrte Masse zwischen abgekühltem Löschpapier aus, aus welchem man dann die Ricinölsäure mit Alkohol auszieht. Nach dem Abdampfen des Alkohols bleibt sie als ein gelbes Oel von schwachem Geruch, aber sehr scharfem Geschmack zurück. Sie gesteht bei mehreren Graden unter 0°. In Wasser ist sie unauflöslich, läſst sich aber mit Alkohol in allen Verhältnissen vermischen. Ihre Verbindungen mit Salzbasen bilden sich leicht, und sind sowohl in Alkohol als in Wasser auflöslich. Ihre Salze mit Talkerde und Bleioxyd sind, wie die der vorhergehenden Säuren, in Alkohol auflöslich. Sie ist nicht analysirt.

Alle drei nun erwähnten Säuren sind wasserhaltig, und geben bei der Vereinigung mit Bleioxyd Wasser ab. Dieses Wasser ist mit in die Analyse eingerechnet, so daſs wenn seine Menge bekannt und abgezogen wird, die relativen Mengen anders ausfallen. Bussy und Lecanu entschuldigen diese Mangelhaftigkeit in der Analyse dadurch, daſs sie diese Säuren als Wasserstoffsäuren, und also die Abscheidung von Wasser als eine Bildung desselben betrachten. Ich erwähnte schon pag. 398., daſs bei der Destillation von Ricinusöl zwei Säuren gebildet würden; diese sind die Ricinsäure und die Ricinölsäure. Der Name der letzteren ist später unpassender mit *Acide elaiodique* vertauscht worden; ich ziehe den zuerst gegebenen vor.

B. Durch den Seifenbildungs-Prozeſs erzeugte flüchtige Säuren.

Diese Klasse von Säuren entsteht vorzüglich aus mehreren Arten von thierischem Fett, wie z. B. aus Butter, welche nicht weniger als 3 solcher giebt, die ich an ihrem Orte abhandeln werde. Von vegetabilischen Oelen hat man bis jetzt nur zwei erhalten, nämlich die Sabadillsäure und die Crotonsäure.

Digitized by Google

α. Sabadillsäure. *(Acide cevadique.)*

Sie ist von Pelletier und Caventou entdeckt worden. Um sie zu erhalten, zieht man Sabadillsaamen (von *Veratrum Sabadilla*) mit Aether aus, welcher ein mit Stearin und Elain vermischtes, fettes Oel auflöst; hierauf destillirt man den Aether vom Oel ab, verwandelt dieses mit kaustischem Kali in Seife, zersetzt die Seife durch Weinsäure, seiht die abgeschiedenen fetten Säuren ab und destillirt die Flüssigkeit, wobei eine mit Wasser sehr verdünnte Sabadillsäure in die Vorlage übergeht. Das Destillat wird mit Barytwasser gesättigt, zur Trockne abgedampft, und das Barytsalz in einer Retorte mit syrupdikker Phosphorsäure vermischt und destillirt. Dabei sublimirt sich die Säure in weifsen, perlmutterglänzenden Nadeln, welche bei +20° schmelzen, wie Buttersäure, d. h. wie alte ranzige Butter riechen, die eben ihren Geruch der Buttersäure verdankt, und bei einigen Graden über ihren Schmelzpunkt sich sublimiren. Diese Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether auflöslich. Ihre Salze behalten in einem gewissen Grade den Geruch der Säure bei. Das Ammoniaksalz fällt die Eisenoxydsalze mit weifser Farbe.

β. Crotonsäure. *(Acide jatrophique. Pell. et Cav.)*

Diese Säure ist ebenfalls von Pelletier und Caventou entdeckt worden, und zwar in dem Oel aus den Saamen von *Croton Tiglium*, in Frankreich bekannt unter dem Namen von *Graine de pignon d'Inde*, von welchen sie anfangs glaubten, sie stammten von *Jatropha Curcas* her, weshalb sie die Säure Jatrophasäure nannten. Brandes hat nachher diese Säure weiter untersucht, und sie Crotonsäure genannt. Man gewinnt dieselbe aus dem mit Aether oder Alkohol aus den Saamen ausgezogenen Oel, wenn man dasselbe mit Talkerde und Wasser bis zur Trockne einkocht, darauf das Oel mit Aether auszieht und den Rückstand mit Phosphorsäure destillirt. Aber

Digitized by Google

auf diese Weise erhält man nur eine sehr geringe Menge Säure, gerade so wie es mit ranziger Butter der Fall ist, und der gröfste Theil der Säure geht mit dem Oel. Man verwandelt daher das Oel in Seife, zersetzt diese durch Weinsäure, filtrirt und destillirt die Flüssigkeit in einem gut lutirten Apparat, wobei man ein saures, scharf und unangenehm riechendes Destillat erhält. Es wird mit Barytwasser gesättigt und zur Trockne abgedampft, und das Barytsalz dann mit höchst concentrirter Phosphorsäure destillirt. Die überdestillirende Säure wird in einer luftdicht verkitteten, bis —5° und darunter erkälteten, Vorlage aufgefangen, worin die Säure erstarrt. Buchner und v. Valta bereiten die Säure unmittelbar aus dem Saamen von *Croton Tiglium*, den man von den Schalen befreit, zerstöfst und durch Kochen in einer verdünnten Lauge von Kalihydrat auflöst, bis alles Oel in Seife verwandelt ist. Man bekommt eine braune, unangenehm riechende Flüssigkeit, die durch Leinen geseiht und, mit Schwefelsäure in geringem Ueberschufs vermischt, aus einer Retorte destillirt wird, bis $\frac{1}{3}$ übergegangen ist. Die gut verschlossene Vorlage wird kalt erhalten. Die Säure wird hernach auf die eben erwähnte Art concentrirt. — Die erhaltene feste Säure ist sehr flüchtig und verdunstet wenige Grade über 0° mit einem durchdringenden, ekelhaften, Nase und Augen reizenden Geruch. Sie röthet das Lackmuspapier, schmeckt scharf, bewirkt Entzündung und äufsert giftige Wirkungen.

Da diese Säure vom Talkerdehydrat aus dem Crotonöl nur in einer sehr geringen, zuvor schon gebildeten Menge ausgezogen wird, so scheint sie sich zum Crotonöl, wie die Buttersäure zur Butter zu verhalten, und einen Bestandtheil des abführenden und in Alkohol auflöslichen Theiles (pag. 399.) von diesem Oel auszumachen, bei dessen Zersetzung, durch den Einfluss des Alkali's, die Säure entweder gebildet oder entbunden wird.

Ihre Salze besitzen keinen Geruch; durch Sättigung der Säure verschwindet ihr Geruch gänzlich. Crotonsaures Kali krystallisirt in rhomboidalen Prismen, ver-

Digitized by Google

ändert sich nicht an der Luft, und ist in Spiritus von 0,85 schwer auflöslich. Crotonsaure Baryterde ist in Wasser auflöslich, und setzt sich beim Abdampfen entweder in perlmutterglänzenden Krystallen oder in Gestalt eines weifsen Pulvers ab; ist in Wasser und in Alkohol leicht auflöslich. Crotonsaure Talkerde ist ein körniger, in Wasser sehr schwer auflöslicher Niederschlag. Von crotonsaurem Ammoniak werden schwefelsaures Eisenoxydul mit isabellgelber, und Blei-, Kupfer- und Silber-Salze mit weifser Farbe gefällt.

C. Oelzucker.

Diese Substanz ist von Scheele entdeckt worden, welcher zeigte, dafs sie sich bildet, wenn Oele mit Bleioxyd und wenig Wasser zu Pflaster gekocht werden, wobei das Wasser süfs wird und Oelzucker aufgelöst enthält, den man gewinnt, wenn man die Auflösung abgiefst, durch Schwefelwasserstoffgas von einer Portion aufgelösten Bleioxyds befreit und dann abdampft. Chevreul erwies nachher, dafs diese zuckerähnliche Substanz ein Product von der Verseifung sowohl der Pflanzenöle, als des Talges, der Butter und des Schmalzes ist, und dafs dabei ihre Menge von 8 bis 15 Proc. vom Gewicht des Fettes beträgt. Man erhält den Oelzucker bei der Seifenbildung mit Alkali, indem man die alkalische Mutterlauge, sobald sich die Seife von derselben ausgeschieden hat, mit Schwefelsäure sättigt, und den etwa zufälligerweise hinzugesetzten Ueberschufs davon mit etwas kohlensaurer Baryterde wegnimmt, worauf man die Flüssigkeit filtrirt und zum dünnen Syrup abdampft, den man alsdann in Alkohol auflöst, von dem schwefelsauren Salze abfiltrirt und abdampft. Man erhält so den Oelzucker, wenn er vollkommen rein ist, in Gestalt eines farblosen Syrups, der nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Gewöhnlich hat er eine gelbliche Farbe, die durch Blutlaugenkohle weggenommen werden kann. Er hat einen reinen und angenehm süfsen Geschmack. Man erhält ihn leicht so con-

Digitized by Google

centrirt, daſs er ein spec. Gewicht von 1,252 hat, aber enthält dann noch Wasser. Chevreul fand, daſs zwei Monate Zeit nöthig waren, um ihn im luftleeren Raum über Schwefelsäure bis zu einem spec. Gewicht von 1,27 zu bringen, und in diesem Zustand enthält er noch chemisch gebundenes Wasser. In der Luft zieht er Feuchtigkeit an, und in Alkohol ist er leicht auflöslich. Wird seine concentrirte wäſsrige Auflösung in einem Destillationsgefäſse gekocht, so destillirt mit dem Wasser ein Theil Oelzucker über, und Scheele fand, daſs er bei einer sehr hohen Temperatur in concentrirter Form einem groſsen Theile nach unverändert überdestillirte; als aber die Retorte zu glühen anfing, kam ein riechendes saures Wasser und ein schwarzes brenzliches Oel. In der Retorte blieb eine poröse Kohle. In offener Luft erhitzt, entzündet er sich und brennt mit blauer Flamme. Von Salpetersäure wird er nur äuſserst schwer, und erst nachdem man mehrere Male neue Säure aufgegossen *hat, in* Oxalsäure umgewandelt. Ein Theil Oelzucker, *in* 4 Th. Wassers aufgelöst, erhält sich unverändert, ohne weder in Wein- noch saure Gährung überzugehen, und er läſst sich nicht einmal durch Zusatz von Hefe in Gährung versetzen. Er wird nicht von basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, und beim Digeriren mit Bleioxyd löst er dasselbe auf. Er vereinigt sich auch mit Kali zu einer in Alkohol auflöslichen Verbindung.

Bei einem spec. Gewicht von 1,27 besteht der Oelzucker, nach Chevreul's Analyse, aus 40,071 Kohlenstoff, 8,925 Wasserstoff und 51,004 Sauerstoff. Die mit demselben chemisch verbundene Quantität Wassers ist unbekannt.

D. Seife.

Unter diesem Namen verstehen wir die Verbindungen von Pflanzenölen mit Kali und Natron, die allgemein zum Waschen gebraucht werden. Es giebt zwei Arten davon, nämlich weiche Seife, Schmierseife, die bei

ge-

Digitized by Google

gewöhnlicher Temperatur weich, butterartig ist, und harte Seife. Die weichste von allen Seifen wäre diejenige, welche nur aus ölsaurem Kali, und die härteste von allen, die nur aus talgsaurem Natron bestünde. Kali giebt im Allgemeinen weichere Verbindungen, als Natron, und trocknende Oele liefern weichere Seife, als solche, die leicht erstarren, wie z. B. Baumöl und Myrthenwachs, die, zumal mit Natron, harte Seife geben. Alle diese Seifen sind, nach dem, was wir vorher sahen, nichts anderes, als Gemenge von talgsauren, margarinsauren und ölsauren Salzen in ungleichen relativen Verhältnissen, und da diese Säuren, von welcher Fettart sie auch erzeugt sein mögen, identisch sind, so ist es einleuchtend, dafs man durch ihre ungleiche Vermengung und Sättigung mit Alkali genau die Seife von einer gewissen Oelart nachmachen kann, ohne dafs ein Tropfen von diesem Oel dazu angewendet wird.

Im Allgemeinen reduciren sich die im Handel vorkommenden Sorten von Seife auf zwei Hauptarten, nämlich grüne oder weiche, und weifse oder harte Seife.

1) Grüne Seife, so bezeichnet, zum Unterschiede von schwarzer Seife, die aus Alkali und fetten thierischen Abfällen gemacht wird. Die grüne Seife wird aus Hanföl und Talg mittelst kaustischen Kali's gemacht. Das Hanföl enthält, als trocknendes Oel, wenig Stearin, und giebt daher meist ölsaures Kali; daher wird Talg zugesetzt, welcher meist margarinsaures und talgsaures Kali bildet. Zur Seifenbildung im Grofsen wird das Alkali auf die Weise kaustisch gemacht, dafs man den Kalk mit Wasser zu Hydrat löscht, darauf mit gewöhnlicher Pottasche ohne Wasser vermengt und das Gemenge drei Wochen lang an einem trocknen Ort läfst. Während dessen wird das Alkali kaustisch. Die Masse wird dann in Bottichen, auf deren mit einem Hahn versehenen Boden Stroh liegt, mit Wasser übergossen, und dieses Wasser hierauf als concentrirte Lauge abgezapft. Es wird dann von neuem Wasser aufgegossen, welches eine schwächere Lauge giebt. Hierbei bleibt ein grofser Theil der Salze aus der Pott-

Digitized by Google

asche bei dem Kalk zurück. Löst man die Pottasche im Wasser auf und macht sie im Kochen kaustisch, was im Grofsen schwer auszuführen ist, so gehen alle in ihr enthaltenen, auflöslichen Salze mit in die Seife über und setzen sich darin ab. Man mufs sie daher vor der Kausticirung herauskrystallisiren lassen. In Deutschland wird die Lauge gewöhnlich aus guter Holzasche gemacht, aus der man einen Haufen mit einer Vertiefung bildet, in der man den Kalk löscht, worauf alles gut durch einander gemengt wird. Dieses Gemenge wird dann in eine Art von Seihapparat, den Auslaugebottich oder Aescher, gebracht, etwas fest gedrückt und Wasser aufgegossen, welches man nach einigen Stunden als Lauge abzapft. Das Oel und der Talg werden zuerst mit der schwachen Lauge gekocht, und hierauf zur vollständigen Sättigung die stärkere Lauge zugesetzt. Der Alkali-Gehalt wird aus dem specifischen Gewicht der Lauge gefunden. Die Seife wird hierauf zur gehörigen Consistenz eingekocht. Man *pflegt* ihr mitunter etwas mit kaustischem Kali angeriebenen Indigo zuzusetzen, womit ihre natürliche gelbbraune Farbe sich grün färbt. Diefs dient gewifs zu nichts, aber die Käufer verlangen nun einmal aus Gewohnheit diese Farbe. Nach einigen Wochen setzen sich in der Seife eine Menge gröfserer oder kleinerer weifser Körner ab, die eine Art unvollkommener Auskrystallisirung von talgsaurem und margarinsaurem Kali sind. Man hält dieses Körnige, was gewöhnlich durch Zusatz von Stärke nachgemacht wird, für ein Zeichen von guter Seife. Es beruht gänzlich auf der Güte und Menge des zugesetzten Talges. Von zu viel Talg wird die Seife im Winter hart, von zu wenig wird sie schleimig, zertheilt sich bei der Anwendung zum Waschen in Klümpchen, die sich nur langsam auflösen und dadurch verloren gehen, so dafs von solcher Seife mehr verbraucht wird, als von richtig beschaffener. — Die grüne Seife enthält überdiefs, aufser ihren eigentlichen Bestandtheilen, den neugebildeten Oelzucker, alle Salze aus der Pottasche, welche beim Auslaugen des kaustischen Kali's aus dem Gemenge mit aufgenommen wur-

Digitized by Google

den, eine Portion kohlensauren Kali's, das theils nicht kausticirt wurde, theils sich nachher gebildet hat, so wie auch gewöhnlich einen geringen Ueberschufs von Kali. Die weiche Seife löst sich leicht im Wasser auf; die Auflösung schäumt stark, so dafs sich daraus bei einer gewissen Concentration derselben die bekannten Seifenblasen bilden lassen; aber in einer, bis zu einem gewissen Grade concentrirten Lauge von Kali ist die Seife unauflöslich und scheidet sich daraus in Klumpen aus. Man kann auf diese Art eine Seife reinigen, die wegen schlechter Bereitung zu viel Salze, oder selbst zu viel kaustisches oder kohlensaures Alkali enthält. Man nimmt den Seifenklumpen ab, läfst ihn abtropfen und läfst ihn wieder mit ein wenig Wasser zur gehörigen Consistenz zergehen. — Die weiche Seife löst sich vollkommen in Alkohol auf, und läfst dabei fremde Salze zurück. Thénard fand bei einer Analyse von grüner Seife, nach Abscheidung ihrer Salze, 9,5 Proc. Kali, 44,0 Proc. fette Säuren und 46,5 Proc. Wasser.

2) Harte Seife wird in südlichen Ländern gewöhnlich aus Baumöl und Natron, in Deutschland und den nördlichen Ländern aber gewöhnlich aus thierischem Fett gemacht. Entweder nimmt man hierzu unmittelbar kaustisches Natron, worin man das Baumöl durch Kochen zuerst mit schwacher, und dann mit stärkerer Lauge in Seife verwandelt, oder, wie es gewöhnlich geschieht, man kocht zuerst eine Kaliseife, der man nach beendigter Seifenbildung feingeriebenes Kochsalz zusetzt, das von der Seife zersetzt wird und Chlorkalium und Natronseife bildet, die sich von der Mutterlauge ausscheidet und darauf schwimmt. Die Seife wird dann in eine Form ausgegossen, worin sie erstarrt und trocknet, und darauf mittelst eines Metalldraths in kleinere Stücke zerschnitten. Eine gute Seife hat eine weifse, etwas in's Gelbe ziehende Farbe, einen eigenen, nicht unangenehmen Geruch, einen schwach alkalischen, aber nicht scharfen oder salzigen Geschmack, ist in dünnen Scheiben durchscheinend, wenig schwerer als Wasser, fühlt sich trocken und nicht schlüpfrig

Digitized by Google

oder fett an, wird nicht in der Luft feucht, sondern trocknet immer mehr aus, ohne sich dabei mit ausgewittertem Salz zu beschlagen, und löst sich in Wasser und in Alkohol ohne Zurücklassung von fremden Substanzen auf. Aus ihrer sehr verdünnten Auflösung schlägt sich saures talg- und margarinsaures Natron nieder. Sowohl weiche als harte Seife ist in gesättigten Salzauflösungen unauflöslich, und durch Zusatz von Kalisalzen zur Auflösung der weichen Seife, oder sowohl von Kali- als Natronsalzen zur Auflösung der harten Seife, wird sie niedergeschlagen, und enthielt die Auflösung nur wenig Seife, so besteht der Niederschlag dem gröfsten Theil nach aus den sauren Salzen der fetten Säuren, die, ohne sich aufzulösen, in kochendem Wasser schmelzen. Aus mehr concentrirten Auflösungen scheiden sich beide Seifenarten unzersetzt ab.

Im Handel haben wir mehrere Arten von harter Seife; nämlich *a)* weifse, spanische oder französische Seife, die aus Baumöl und Natron gewonnen wird. Die französischen Fabrikanten setzen gewöhnlich $\frac{1}{5}$ Mohn- oder Rüböl zu, um das zu starke Eintrocknen der Seife zu verhindern, wodurch sie im Detailhandel beim Zerschneiden in kleinere Stücke zersplittert wird und verloren geht. *b)* Marmorirte Seife, auch venedische Seife genannt, die aus denselben Ingredienzien besteht, die aber entweder gleich ursprünglich Eisen (in Gestalt von Schwefeleisen, aufgelöst in dem dadurch grünlich gewordenen kaustischen Natron) enthält, oder der man eine Auflösung von Eisenvitriol innig beimengt. Beim Gestehen der Seife sondert sich die färbende Substanz in den bekannten marmorirten Adern aus. Die Seife mufs dazu beim Ausgiefsen eine gewisse Consistenz haben. Ist sie zu dick, so wird die Masse gleichförmig gefärbt, ist sie zu dünn, so sinkt das Färbende zu Boden. *c)* Sogenannte russische Seife, ebenfalls eine weifse, aus Talg und Kali bereitete Seife. Als ein Product von thierischem Fett, gehört sie, so wie die gewöhnliche harte aus thierischen Fetten bereitete Seife, eigentlich nicht hierher, aber nach der Verseifung sind

Digitized by Google

alle diese Verbindungen von gleicher Art, nämlich Gemenge von den Salzen derselben fetten Säuren mit Natron oder Kali zur Basis. *d)* Durchsichtige Seife, aus Nierentalg und reinem, von fremden Salzen freiem Natron bereitet, die wiederum in Alkohol aufgelöst, filtrirt, abgedampft und bei einer gewissen Concentration in Formen gegossen wird. Sie ist gelb oder gelbbraun, und bleibt nach dem Trocknen durchsichtig. *e)* Palmseife, die, wie die vorige, zu den Luxusseifen gehört, wird aus Palmöl und Natron gemacht. *f)* Verschiedene andere feinere Seifenarten, wie z. B. Mandelseife, die aus gleichen Theilen zerkleinerter Oelseife und Talgseife bereitet wird, die man in 1 Th. aus bittern Mandeln und Rosenwasser gemachter Mandelmilch auflöst; Seifenkugeln, indem Seife in ganz wenig Wasser geschmolzen und mit Stärke zu einem Teig geformt wird, etc. Alle diese Seifenarten können dadurch wohlriechend gemacht werden, dafs man bei ihrer Bereitung vor dem Gestehen flüchtige Oele zusetzt.

Von Oelseife haben wir folgende analytische Angaben:

	Marseiller [1]).	Gewöhnl. französische [2]).	Savon en table [3]).	Marmorirte [3]).
Natron	10,24	8,56	4,6	6
Oelsäure	59,20	60,94	50,2	64
Talgsäure	9,20			
Wasser	21,36	30,50	45,2	30.

Die Seife wird zum Waschen, zum Walken des Tuchs, in der Heilkunde und Pharmacie etc. gebraucht. Die weiche Seife wäscht besser als die harte, weil sie gewöhnlich etwas mehr Alkali enthält. Sie wird zu gröberem Leinen und zum Walken angewendet. Die harte Seife dagegen wird beim feineren Leinen, bei Baumwolle und Seide gebraucht. Die Anwendung der Seife zum Waschen gründet sich auf zwei Umstände: 1) auf ihr Ver-

1) Braconnot. 2) Pelletier. 3) Thénard.

Digitized by Google

mögen, als emulsionsartige Auflösung fette Stoffe vom Zeuge aufzunehmen, die sich dadurch in dem Seifenwasser auflösen, und 2) auf die Leichtigkeit, mit der ihre aufgelösten Salze ihr Alkali fahren lassen, welches dadurch in freiem Zustand auf die Unreinigkeiten im Zeuge wirkt, die sich mit dem Alkali zu theils auflöslichen, theils solchen Verbindungen vereinigen, die nicht mehr am Zeuge haften, während eine entsprechende Menge der Seife in zwei- oder vierfach öl- und margarinsaure Salze übergeht. Die fetten Säuren tragen in letzterem Falle nichts zum Waschen bei, weil sie so gut wie ohne Alkali abgeschieden werden. Man könnte daher sagen, das Alkali sei für sich allein ein wohlfeileres Waschmaterial; aber mit Kohlensäure verbunden, löst es weniger auf, weil die Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur weniger leicht ausgetrieben, als das neutrale ölsaure Salz zersetzt wird. Kaustisches Kali aber übt seine Verwandtschaft auf das Zeug selbst aus, welches dadurch zerstört oder wenigstens, beim öfteren Waschen mit verdünntem kaustischen Alkali, spröde wird. Bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. in einem Dampfbad, thut kohlensaures Alkali dieselbe Wirkung, wie Seife, weil dann die Kohlensäure ausgetrieben wird; hierauf gründet sich Chaptal's Methode zu waschen, wobei das in eine schwache Lauge von kohlensaurem Natron getauchte Zeug einige Stunden lang den Dämpfen von kochendem Wasser ausgesetzt wird. Da sich beim Waschen mit Seife das Ausziehen der Unreinigkeiten auf die Ausfällung auch von saurem ölsauren Alkali gründet, so geht auch daraus die Nothwendigkeit hervor, dieses schleimige, sich auf das Zeug leicht befestigende Salz wegzuschaffen, und das gewaschene Zeug lange und gut in reinem Wasser auszuspühlen, wenn es nicht nach dem Trocknen nach Seife riechen soll, welcher Geruch sowohl den sauren Salzen der Oelsäure, als der freien Säure selbst angehört.

Wasser, welches zweifach kohlensaures Alkali, oder Kalkerde, schwefelsaure, salpetersaure oder andere Erdsalze aufgelöst enthält, wie z. B. Quell- und Meer-Wasser,

Digitized by Google

taugt nicht zum Waschen mit Seife, weil sich, durch die fetten Säuren mit den Erden gebildete, unauflösliche Salze auf das Zeug niederschlagen und darauf befestigen, die sich nicht wegspühlen lassen; aber solches Wasser kann zu diesem Endzweck gebraucht werden, wenn die Erdsalze z. B. im Meerwasser zuvor durch eine geringe Menge kohlensauren oder besser kaustischen Alkali's im Kochen zersetzt werden, oder im Brunnenwasser die freie Kohlensäure zuvor durch einen sehr geringen Zusatz von kaustischem Alkali oder selbst Kalkmilch gesättigt wird. Was das Meerwasser betrifft, so bewirkt sein Kochsalzgehalt, dafs es nach der Zersetzung der Erdsalze nicht so viel Seife auflösen kann, als das durch Ausfällen gereinigte Brunnenwasser. Werden die Erdsalze nicht mit reinem Alkali ausgefällt, so zersetzt dasselbe eine weit gröfsere Menge harter Seife, als diese für sich ausfällen können, und das Wasser wird, nach Vauquelin's Versuchen, alkalisch. — Wasser, in welchem sich Seife nicht ohne Zersetzung auflösen läfst, pflegt man gewöhnlich hartes Wasser zu nennen.

3) Bleipflaster und unauflösliche Seifen. Bleioxydseife wird gewöhnlich Bleipflaster *(Emplastrum oxydi plumbici)* genannt, und durch Kochen von 5 Th. feingeschlämmten Bleioxyds mit 9 Th. Baumöls und Wasser, das nach und nach zugesetzt wird, erhalten. Dabei verwandelt sich das Oel vollständig in eine Seife, während sich der Oelzucker in dem Wasser auflöst, das man eigentlich nur, wegen seiner Verdampfung, zur Mäfsigung der Hitze und zur Verhinderung des Anbrennens zusetzt. Man darf das Wasser niemals völlig verdampfen lassen, sondern mufs immer neues, aber kochendes Wasser so oft zusetzen, als es sich zu sehr zu vermindern anfängt. Ist es gänzlich verdampft, so mufs das Gefäfs, vor dem Zusatze, von neuem abgekühlt werden, weil die Masse leicht so heifs geworden sein kann, dafs sie überkocht oder das Wasser sich mit Explosion verflüchtigt und die Masse umherwirft. Sobald die Verseifung vollständig vor sich gegangen ist, was man leicht an einer kleinen, in

Digitized by Google

Wasser getropften Probe an ihrer Gleichförmigkeit und daran erkennt, daſs sie sich kneten läſst, ohne an den Fingern zu kleben, so läſst man die Masse erkalten und gieſst die Auflösung von Oelzucker ab. Man kann das Bleipflaster auch ohne Wasser durch vorsichtiges Erhitzen des Oels bereiten, indem man, gerade wenn das Oel zu kochen anfangen will, das Oxyd nach und nach in kleinen Antheilen unter beständigem Umrühren zusetzt. Dieſs soll ein weiſseres Product geben, verlangt aber, wenn es nicht anbrennen soll, viel Vorsicht. Bleipflaster ist hellgelb, in der Kälte spröde, erweicht in der Wärme, und wird bei noch höherer Temperatur klebrig, und schmilzt zuletzt zu einer undurchsichtigen Masse. In Wasser ist es unauflöslich, in Alkohol nur wenig auflöslich. Leinöl giebt ein noch leicht schmelzbareres und weicheres Pflaster als Baumöl. Das Bleipflaster ist als ein Gemenge von den zu einem Drittheil mit den fetten Säuren gesättigten Bleioxydsalzen zu betrachten, worin nämlich die Säuren 3 Mal so viel Basis, wie in den neutralen Salzen aufnehmen. Die neutrale Verbindung entsteht durch Fällung einer Bleizucker-Auflösung mit einer Auflösung von harter Seife; sie ist weiſs, zähe, in der Wärme klebrig und wird durch Schmelzen durchsichtig.

Das Bleipflaster macht die Basis eines groſsen Theiles der zusammengesetzten Pflaster aus, und nimmt auf diese Art die äuſserlich auf die Haut anzuwendenden Heilmittel auf.

Baryt-, Strontian- und Kalk-Seife werden niedergeschlagen, wenn eine Auflösung von den Salzen dieser Erden kochendheiſs mit einer Auflösung von Seife vermischt wird. Der Niederschlag ist weiſs, riecht nach Seife, schmilzt schwer und ist weder in Wasser noch Alkohol auflöslich.

Talkerdeseife entsteht auf gleiche Weise. Sie ist weiſs, glatt, schmilzt bei gelinder Wärme, und wird beim Erkalten durchsichtig, blaſsgelb und spröde; ist in Alkohol und fetten Oelen auflöslich.

Thonerdeseife bildet einen weiſsen, nach dem

Digitized by Google

Trocknen weich und biegsam werdenden Niederschlag. Schmilzt zu einer durchsichtigen gelben Masse, und ist in Wasser, Alkohol und Oelen unauflöslich.

Manganseife fällt weifs nieder, wird aber an der Luft rothbraun, trocknet zu einer spröden, beim Schmelzen rothbraun werdenden Masse ein. Nach Scheele bekommt man eine Art von Pflaster, wenn man 4 Th. Baumöl mit 1 Th. Braunstein kocht.

Zinkseife bildet sich durch Kochen von Zinkoxyd mit Oel und Wasser, und ist bei +100° fast flüssig. Als Niederschlag ist sie weifsgelb, und trocknet zu einer spröden Masse ein.

Eisenoxydseife fällt, bei Anwendung eines Eisenoxydulsalzes, weifs nieder, wird aber rothbraun, ist zähe, leicht schmelzbar, in fetten Oelen und in Terpenthinöl leicht auflöslich.

Kobaltseife ist schmutzig-bleigrau, unauflöslich und wird beim Trocknen schwarz.

Kupferoxydseife schlägt sich beim Vermischen von Kupfervitriol mit Seifenauflösung nieder. Sie ist grün und nach dem Trocknen spröde; ist etwas in Alkohol, besser aber in Aether und fetten Oelen auflöslich. Thénard und d'Arcet haben eine Anwendungsart der Kupferoxydseife angegeben. Man macht mit Leinöl und kaustischem Natron eine Seife, schlägt diese mit einer Auflösung von 4 Th. Kupfervitriol und 1 Th. Eisenvitriol nieder, wäscht die Seife aus, trocknet sie, und löst 16 Th. davon in 30 Th. Leinölfirniſs (durch Kochen von 4 Th. Oel mit 1 Th. feingeriebener Bleiglätte erhalten) auf, und setzt zugleich 10 Th. Wachs zu. Mit diesem geschmolzenen Gemische tränkt man Gegenstände von Gyps, indem man dieselben zuvor bis +80°—90° erwärmt hat, und sie dann eine Zeit lang in dieser Temperatur erhält, bis sich die Masse eingesogen hat. Sie werden dadurch broncirt, zumal wenn die hervorstehenden Theile vorher mit etwas hellem Musivgold oder feingeriebenem Blattgold gerieben werden; sie können dann ohne Nachtheil dem Einfluſs der Luft und des Wassers ausgesetzt werden.

Digitized by Google

Wismuthpflaster wird, wie das Bleipflaster, mit Wismuthoxyd erhalten.

Quecksilberoxydpflaster soll auch beim Kochen von Quecksilberoxyd mit Oel und Wasser gebildet werden können, enthält aber dann wahrscheinlich Oxydul. Aus einer Auflösung von Quecksilberchlorid (Sublimat) niedergeschlagen, bildet es eine weifse, glatte, schwer trocknende Seife, die in der Wärme schmilzt und im Lichte grau wird.

Silberoxydseife fällt weifs nieder, wird aber in der Luft roth. Beim Schmelzen schwärzt sie sich, wahrscheinlich durch theilweise Reduction des Metalles.

Goldoxydseife fällt weifs nieder, ist glatt und wird bald dunkel purpurfarben.

Flüchtige Oele.

Die flüchtigen Oele kommen in allen riechenden *Pflanzen* vor, von deren Wohlgeruch sie, durch ihre beständige Verdunstung, die Ursache sind. Sie finden sich in allen Theilen der Pflanzen, aber bei der einen ist das flüchtige Oel in diesem, bei der anderen in jenem Theil enthalten. Gewisse Pflanzen, wie z. B. Thymian, enthalten in allen ihren Theilen flüchtiges Oel; bei einigen ist es in den Blumenkronen, bei anderen in den Saamen, bei noch anderen in den Blättern, in der Wurzel, in der Rinde enthalten. Bisweilen ist es der Fall, dafs bei einer und derselben Pflanze verschiedene Theile auch verschiedene Oele enthalten; so hat z. B. der Pomeranzenbaum ein verschiedenes Oel in den Blüthen, in den Baumblättern und in den Schaalen der Früchte. Die Menge von flüchtigem Oel ist sehr verschieden, nicht allein bei ungleichen Pflanzen, sondern auch bei einer und derselben Species, je nach dem Erdreich und besonders nach dem Klima, indem sich in den warmen Ländern die flüchtigen Oele in den Pflanzen in weit gröfserer Menge, als in den gemäfsigten und kalten, entwickeln. Bei verschiedenen Pflanzen ist das flüchtige Oel in eigenen Gefäfsen

Digitized by Google

eingeschlossen, von denen es so gut umschlossen wird, daſs die Pflanzen vertrocknen können, ohne daſs das Oel verdunstet, und sich Jahre lang aufbewahren lassen, ohne daſs es durch Einwirkung der Luft gänzlich zerstört wird. Bei anderen Arten, und vorzüglich in den Blüthen, bildet es sich auf der Oberfläche selbst, um in demselben Augenblick zu verdunsten.

Die flüchtigen Oele gewinnt man gewöhnlich durch Destillation, indem die Pflanze in einem Destillationsapparat mit Wasser übergossen und dieses abdestillirt wird, mit dem dann zu gleicher Zeit das Oel übergeht. Die meisten, in der Heilkunde angewendeten flüchtigen Oele werden aus trocknen Pflanzen destillirt; einige, wie z. B. das Pomeranzenblüthöl und Rosenöl, müssen aus frischen oder eingesalzenen Blumenblättern destillirt werden.

Die Oele sind für sich nicht so flüchtig, wie das Wasser; aber beim Kochen verdampfen sie in dem sich bildenden Wassergase, und wenn sich dann das aus Wasser und Oel gemengte Gas im Kühlapparat des Destillationsgefäſses condensirt, so trennen sie sich, und das Oel schwimmt auf dem überdestillirten Wasser oder sinkt darin unter. Gewisse Oele sind weniger flüchtig und gehen schwer über; man setzt dann zum Wasser Kochsalz, dessen gesättigte Auflösung erst bei $+109°,7$ kocht, wodurch das Ueberdestilliren des Oels durch die höhere Temperatur erleichtert wird. Setzt man bei diesen Destillationen zu viel Wasser zu den Pflanzen, so bekommt man kein Oel, weil es in einem gewissen Grade in Wasser auflöslich ist, und weil, wenn Gas vom Oel und vom Wasser in diesem Verhältnisse übergehen, das Condensirte nur eine solche Auflösung ohne Ueberschuſs von Oel wird. Setzt man dagegen zu wenig Wasser zu, so geschieht es leicht, daſs sich die eingelegte Pflanze an dem Boden festsetzt, anbrennt, und das Destillat durch eingemengtes brenzliches Oel verdirbt. Da aber die Menge des überdestillirenden Wassers nicht sowohl auf der des zugesetzten Wassers, als vielmehr auf der Gröſse der erhitzten Oberfläche beruht, so geht daraus hervor, daſs man durch die Ge-

Digitized by Google

stalt der Destillirblase dieser Ungelegenheit abhelfen kann, weil, je schmaler und höher die Blase, innerhalb einem gewissen Verhältnisse, wird, man um so mehr aus gegebenen relativen Mengen von Pflanzensubstanz und Wasser die Menge des überdestillirenden Wassers vermindern und die des Oels vermehren kann. Daraus folgt, dafs die zum Branntweinbrennen am besten sich eignenden Destillirblasen, d. h. die sehr weiten und niedrigen, zur Gewinnung der flüchtigen Oele unvortheilhaft sind, weil in denselben das Wasser in einem zu grofsen Verhältnifs zum Oel überdestillirt. Auch hat man versucht, in den nicht angefüllten Theil der Blase und des Helms die Pflanze, woraus das Oel destillirt werden soll, in einem Sack von dünnem Leinen aufzuhängen, um auf diese Weise das Oel in den durchstreichenden Wasserdämpfen verdunsten zu lassen. Dadurch ist man vor aller Gefahr des Anbrennens sicher, wenn man nur nicht bis zur Trockne destillirt.

Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als das aus dem Kühlrohr ablaufende Wasser unklar und milchicht ist. Gewisse Pflanzen geben so wenig Oel, dafs man bei aller Sorgfalt nichts Anderes, als eine Auflösung von Oel in Wasser erhält; dann giebt man dieses Wasser in die Blase auf eine neue Quantität von Pflanze zurück, destillirt von Neuem, und kann diefs mehrere Male fortsetzen. Wenn sich das Oel ausscheidet, nimmt man dasselbe ab, und destillirt das mit übergegangene Wasser mit neuem Zusatz von Pflanzensubstanz, so lange als man noch davon hat.

Zur Abkühlung des Destillats gebraucht man dieselben Geräthschaften, wie beim Branntweinbrennen (s. Kühlapparat im 4. Theil), aber das zur Abkühlung angewendete Wasser darf bei der Destillation gewisser Oele, wie von Anis, Fenchel u. a., nicht kälter als $+6^{\circ}$ sein, weil sonst das Oel im Kühlapparat erstarrt.

Zur Aufnahme des Destillats bedient man sich der sogenannten Florentiner Vorlage, die eine konische, oben schmale und am Boden breite Flasche ist, und gleich über

Digitized by Google

dem Boden einen Tubulus hat. In denselben setzt man vermittelst eines durchbohrten Korks eine Glasröhre, die so gebogen ist, daſs sie neben der Flasche bis zu $\frac{2}{3}$ ihrer Höhe aufsteigt, sich da in einem rechten Winkel von der Flasche abbiegt und an dem Ende eine kleine Biegung nach unten bekommt, so daſs sie diese Form hat ⌐; in die Mündung der Flasche wird die Ableitungsröhre vom Kühlfaſs eingeführt. Oel und Wasser sammeln sich in der Flasche, indem das Oel oben auf schwimmt und den oberen schmäleren Theil einnimmt, während sich das Wasser in dem unteren und breiteren Theil ansammelt. Sobald soviel überdestillirt ist, daſs das Oel mit der oberen Biegung der Röhre gleich hoch zu stehen kommt, so flieſst das Wasser durch das obere nach unten gebogene Ende der Röhre ab, unter welche man eine Flasche mit einem Trichter zu seiner Aufnahme gesetzt hat. Auf diese Art sammelt sich das Oel beständig in der Florentiner Vorlage, während das Wasser abflieſst. Es versteht sich, daſs diese Art Vorlage nur für solche Oele paſst, die leichter als Wasser sind. Die schwereren werden in cylindrischen Gefäſsen aufgefangen, die man mit anderen vertauscht, so wie sie gefüllt sind.

Nach beendigter Destillation wird das Oel aus der Vorlage in eine Flasche gebracht, auf die Weise, daſs ein baumwollener Docht in das Oel getaucht und aus der Vorlage in die Flasche hinab geleitet wird, die man mit der Mündung an die der Vorlage hält oder bindet, während man in dem Maaſse, als das Oel abläuft, von dem übergegangenen Wasser zugieſst, so daſs auch die letzten Tropfen Oels von dem Docht eingesogen werden können. Das in demselben zurückbleibende Oel kann man nachher auspressen. Man bedient sich zu diesem Endzweck auch der sogenannten Scheidetrichter, die aus einer Glaskugel bestehen, die oben eine Flaschenöffnung und unten einen feinen Trichterhals haben. Wenn das Wasser fast ausgeflossen ist, verschlieſst man die obere Oeffnung mit dem Finger und läſst die letzten Wassertropfen vorsichtig ausflieſsen, worauf man das Oel in ein anderes Gefäſs

Digitized by Google

ablaufen läfst. Dieser Trichter ist noch bequemer zu handhaben, wenn der Hals lang und so wie an der Florentiner Vorlage gebogen ist. Immer aber mufs man sorgfältig vermeiden, das Oel in viele Gefäfse kommen zu lassen, weil in jedem etwas hängen bleibt und verloren geht.

Das überdestillirte Wasser liefert öfters noch mehr Oel, wenn es 0° Temperatur ausgesetzt wird.

Einige wenige flüchtige Oele können durch Auspressen erhalten werden, nämlich Bergamott- und Citronenöl, die in der gelben Schaale der reifen Früchte von *Citrus Aurantium* und *Medica*, nämlich der Pomeranzen und Citronen, enthalten sind. Das Oel fliefst dann, mit dem Safte der Schaale vermischt, aus und schwimmt oben auf.

Um das Oel aus solchen wohlriechenden Blumen zu erhalten, die keine besondere, das Oel führende, Gefäfse haben, sondern die dasselbe sogleich ausdunsten, wie Jasmin, Veilchen, Hyacinthen u. a., bedient man sich eines anderen Verfahrens. Man schichtet die frischen Blumen mit lockerer Baumwolle, die vorher in ein reines und geruchloses fettes Oel getaucht, und wieder ausgedrückt worden ist, oder mit in Oel getauchten Tuchlappen auf, und so wie die Blumen ihr flüchtiges Oel, das beständig von dem fetten Oel in der Baumwolle oder dem Tuche absorbirt wird, ausgedunstet haben, werden sie mit anderen vertauscht, bis das fette Oel gänzlich gesättigt ist. Man destillirt dann die mit Oel getränkte Baumwolle oder das Tuch mit Wasser, und bekommt so das flüchtige Oel. Indessen da diese Oele meist nur zum Parfümiren gebraucht werden, so nimmt man hierzu entweder das fette Oel unmittelbar, oder zieht das flüchtige Oel mit Alkohol davon aus.

Mit einigen stark riechenden Blumen, wie z. B. weifsen Lilien, braucht man sich nicht so viel Mühe zu geben; man braucht sie blofs mit fettem Oel zu maceriren.

Im Aeufseren sind die flüchtigen Oele sehr verschieden. Die meisten sind gelb, einige farblos, roth oder braun, andere grün, und noch andere, aber nur wenige,

Digitized by Google

blau. Sie besitzen einen starken, mehr oder weniger angenehmen Geruch, der gleich nach der Destillation etwas Unangenehmes hat, das vom Destillationsprozeſs herrührt, aber mit der Zeit verschwindet; im Allgemeinen riechen sie niemals ganz so angenehm, wie die frische Pflanze. Ihr Geschmack ist scharf, reizend und wärmend, oder, wenn er durch Vermischung mit anderen Stoffen sehr geschwächt ist, was man aromatisch nennt. Sie fühlen sich nicht schlüpfrig an, wie die fetten Oele, sondern machen die Haut rauh. Die meisten sind leichter als Wasser, einige sinken darin unter, und ihr spec. Gewicht fällt zwischen 0,847 und 1,096, von welchen das erstere das spec. Gewicht des Citronenöls, und das letztere das des Sassafrasöls ist. Ungeachtet sie flüchtige Oele heiſsen, haben sie doch eine geringere Tension als Wasser. Ihr Kochpunkt ist verschieden, fällt aber gewöhnlich ungefähr bei +160°; einige brauchen noch höhere Temperatur, und man hat bemerkt, daſs Dämpfe von flüchtigen Oelen bisweilen geröthetes Lackmuspapier bläuen, ohne Ammoniak zu halten. Für sich destillirt, werden sie meistens zersetzt, und zwar so, daſs ein Theil unverändert mit den gasförmigen Producten von der Zerstörung des anderen übergeht. Wird ein flüchtiges Oel mit Thon oder Sand vermischt, so wird der gröſste Theil davon bei der Destillation zersetzt, und leitet man die Dämpfe vom Oel durch eine glühende Röhre, so erhält man brennbare Gase, und in der Röhre setzt sich eine poröse und glänzende Kohle ab. Dagegen destilliren sie mit Wasser leicht über, weil das sich beim Kochen bildende Wassergas unaufhörlich aus dem Destillationsgefäſse das Gas vom Oel wegführt, indem es durch seine beim Kochpunkt der Flüssigkeit vermehrte Tension beständig verdunstet. In freier Luft brennen sie mit klarer, leuchtender, stark rufsender Flamme. Der Erstarrungspunkt der flüchtigen Oele ist sehr ungleich; einige gestehen bei 0°, einige bei noch niedrigeren Graden, andere dagegen bleiben bei gewöhnlicher Lufttemperatur erstarrt. Sie zeigen in dieser Hinsicht ein ähnliches Verhalten, wie die fetten Oele,

Digitized by Google

und können, wie diese, Gemenge von mehreren Oelen von ungleichen Erstarrungspunkten sein, so dafs es durch Abkühlung glückt, einige derselben in ein erstarrendes, bei gewöhnlicher Temperatur festes Oel, und in ein bei niedriger Temperatur flüssig bleibendes Oel zu trennen. Wir können daher diese beiden Oele durch analoge Namen, wie bei den fetten Oelen, von einander unterscheiden, indem wir das feste Stearopten und das flüssige Elaeopten (von πτηνος flüchtig, und στιαρ Talg, und ελαιον Oel) nennen *). Man trennt dieselben nach dem Erkälten durch Auspressen in der Kälte zwischen Löschpapier, auf dem das Stearopten zurückbleibt, während man das Elaeopten durch Destillation des Papieres mit Wasser erhält. Aus einigen Oelen setzt sich das Stearopten bei langem Aufbewahren ab; ob es während dessen auch gebildet werde, ist nicht mit Gewifsheit ausgemacht.

Dem Einfluſs der Luft ausgesetzt, verändern sie die Farbe, werden dunkler und nehmen nach und nach Sauerstoff auf. Dieſs fängt mit ihrem ersten Freiwerden aus der Pflanze an, geschieht anfangs stärker und nimmt nachher ab. Das Licht wirkt dabei sehr bedeutend mit. Es entwickelt sich dabei aus dem Oele etwas Kohlensäuregas, das aber bei weitem nicht das Volum des absorbirten Sauerstoffs ersetzt; es bildet sich aber kein Wasser. Das Oel wird allmählich immer dickflüssiger, verliert an Geruch und verwandelt sich in ein zuletzt erhärtendes Harz. De Saussure fand, daſs frisch destillirtes Lavendelöl in 4 Wintermonaten, bei einer Temperatur unter $+12°$, 52 Mal sein Volum Sauerstoffgas absorbirt und sein doppeltes Volum Kohlensäuregas gebildet hatte; es hatte sich aber noch nicht völlig mit Sauerstoffgas gesättigt.

*) Einige Schriftsteller haben alle festen flüchtigen Oele Campher genannt. Dieſs hat indessen den groſsen Uebelstand, daſs man dadurch der wohl bekannten Benennung einer allgemein angewendeten Substanz eine andere Bedeutung, als sie von Alters her hatte, beilegt, und deshalb glaubte ich den Gebrauch des Wortes Campher in dieser Bedeutung gänzlich verwerfen zu müssen.

Digitized by Google

tigt. Stearopten aus Anisöl absorbirte bei einer Temperatur, wobei es geschmolzen blieb, in zwei Jahren sein 156 faches Volum Sauerstoffgas, und bildete 26 Mal sein Volum Kohlensäuregas. Ein Oel, welches sich so zu oxydiren angefangen hat, besteht aus Harz, aufgelöst in unverändertem Oel, das sich durch Destillation mit Wasser abscheiden läfst. — Wenn man die flüchtigen Oele unverändert erhalten will, so mufs man sie in kleinen und vollgefüllten, mit gut eingeschliffenen Stöpseln versehenen Flaschen im Dunkeln aufbewahren. Werden sie in grofsen, nur zur Hälfte oder darunter angefüllten Flaschen, die oft geöffnet werden, aufbewahrt, so sind sie bald verdorben.

Die flüchtigen Oele sind in geringem Grad in Wasser auflöslich. Mit Wasser geschüttelt, bekommt dieses Geruch und Geschmack des Oels. Das mit den Oelen zugleich überdestillirende Wasser ist eine gesättigte Auflösung von Oel in Wasser, und viele von diesen Auflösungen werden in der Pharmacie bereitet und in der Medicin unter dem Namen destillirter Wasser angewendet. Da sie durch Destillation gewonnen werden, so enthalten sie, aufser dem Oel, noch andere flüchtige Stoffe aus der Pflanze, welche ihnen gleich nach der Destillation einen fremden Geschmack und Geruch ertheilen, den sie beim Aufbewahren an kühlen Orten und in leicht bedeckten, undurchsichtigen Gefäfsen verlieren, wodurch sie aber, wenn das Gefäfs luftdicht verschlossen wird, in Fäulnifs übergehen und stinkend werden. Diesem Uebelstand sind die durch Schütteln mit dem Oel bereiteten Wasser nicht unterworfen, und diese lassen sich verkorken und daher länger aufbewahren.

Die flüchtigen Oele lösen sich in Alkohol auf, und zwar um so besser, je wasserfreier dieser ist. Einige flüchtige Oele, welche keinen Sauerstoff enthalten, wie z. B. Terpenthinöl, Citronenöl, sind in einem wasserhaltigen Alkohol, der Lavendelöl, Pfefferöl u. a. in grofser Menge auflöst, sehr schwer auflöslich. De Saussure schliefst aus seinen Versuchen, dafs die flüchtigen Oele, in demselben Verhältnifs, als sie Sauerstoff enthalten, in

Digitized by Google

Alkohol leicht auflöslich seien. Diese Auflösungen der flüchtigen Oele in Alkohol bilden unsere sogenannten riechenden Wasser, wie *Eau de Lavande*, *Eau de Cologne*, *Eau de Jasmin* u. dergl. Sie werden von Wasser getrübt, welches die flüchtigen Oele ausscheidet. Diese lösen sich auch in Aether auf.

Die flüchtigen Oele lösen im Kochen Schwefel auf, der beim Erkalten der gesättigten Auflösung in rothen, prismatischen Krystallen anschiefst. Bei fortgesetztem Kochen mit Schwefel zersetzt sich das Oel unter Gasentwikkelung, und es entsteht eine stinkende, braune, schmierige, noch nicht gehörig untersuchte Masse. Eben so lösen sie Phosphor im Kochen auf, und setzen beim Erkalten den gröfsten Theil wieder ab. Die Auflösung leuchtet im Dunkeln. Gieſst man sie in ein Glasgefäfs, welches man gut verschliefst, und schüttelt sie um, so dafs die innere Fläche des Gefäfses überall damit befeuchtet wird, so wird es in dem Augenblick, als man es im Dunkeln öffnet, leuchtend.

Chlorgas wird von den flüchtigen Oelen aufgenommen, die sich dadurch auf ähnliche Weise, wie durch Oxydation in der Luft verändern; die Verbindung scheint aus Chlorwasserstoffsäure und einer harzartigen Substanz zu bestehen. Mischt man Chlorwasser zu einer Auflösung von flüchtigem Oel in Wasser, so scheidet sich das Oel in kurzem in Gestalt eines Harzes ab. Sie verbinden sich auch mit Jod, welches sie sogar beim Schütteln mit einer Auflösung desselben in einer Salzauflösung aufnehmen. Sie verbinden sich, oder lassen sich vermischen mit Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Chlorphosphor, Chlorkohlenstoff und Chlorarsenik, so wie auch mit der Verbindung von Chlorkohlenoxyd und unterschwefliehter Säure.

Von den stärkeren Säuren wird die Zusammensetzung der flüchtigen Oele auf verschiedene Weise verändert. Mit Schwefelsäure vereinigen sie sich unter Wärmeentwickelung, und bilden damit eine braune, dicke Flüssigkeit, aus der Wasser eine braune, saure Masse abscheidet, die von Alkohol, von Alkali, und in einem ge-

Digitized by Google

wissen Grade auch von mehr hinzugegossenem Wasser aufgelöst wird. Wird das Gemenge erhitzt, so entwickelt sich, unter Verkohlung des Oels, schwefelichte Säure. Schwefelichtsaures Gas wird von denselben, ohne sichtbare Veränderung, in Menge absorbirt. Concentrirte Salpetersäure, plötzlich mit einem flüchtigen Oel in einem erwärmten Gefäfs vermischt, zersetzt das Oel mit solcher Heftigkeit, dafs die Masse oft in Flammen ausbricht. Ein Zusatz von Schwefelsäure, welche der Salpetersäure eine Portion Wasser entzieht und sie dadurch concentrirt, trägt viel zur Entzündung bei *). Bei minder heftiger Einwirkung wird das Oel in Harz verwandelt, und durch fortgesetztes Kochen mit verdünnter Säure entsteht zuletzt Oxalsäure. Stickstoffoxydgas wird, nach Priestley's Versuchen, in Menge von flüchtigen Oelen absorbirt, die sich dadurch in Harz verwandeln. Chlorwasserstoffsäuregas wird von den sauerstoffhaltigen flüchtigen Oelen in Menge verschluckt, ohne dafs sie sich dadurch verdicken, sie werden aber dunkler von Farbe und rauchend; mehrere derselben verbinden sich mit concentrirter liquider Chlorwasserstoffsäure zu einer dicken, braunen, sauren Masse. Fluorkieselgas wird ebenfalls, unter Wärmeentwickelung, in Menge absorbirt, ohne dafs das Oel dick wird. Auch Cyanwasserstoffsäure verbindet sich begierig mit ihnen, so dafs sie dieselbe aus ihrer Verbindung mit Wasser aufnehmen; sie werden dadurch schwerer als Wasser, und die Cyanwasserstoffsäure erhält sich, nach v. Ittner's Erfahrung, in dieser Verbindung ohne zersetzt zu werden.

Die flüchtigen Oele verbinden sich mit mehreren Pflanzensäuren, wie mit Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, mit den fetten Säuren, so wie mit Camphersäure und Korksäure.

---

*) Man bewirkt diese Entflammung gewöhnlich so, dafs zu 30 Gramm Terpenthinöl, in einer zuvor erwärmten Porzellantasse, ein Gemenge von 45 Gramm rauchender Salpetersäure und 15 Gramm concentrirter Schwefelsäure gegossen wird. Das Gefäfs, worin die Säure enthalten ist, mufs man an einem langen Stock befestigt haben, weil die Masse umhersprützt.

Digitized by Google

Sie verbinden sich dagegen nicht mit Salzbasen. Ohne Zweifel hat man versucht, sie mit kaustischem Alkali zu verbinden, wovon die sogenannte *Sapo Starkeyanus* ein Beispiel ist. Man erhält dieselbe, wenn frisch geschmolzenes Natronhydrat in einem Mörser zuerst mit etwas Terpenthin gerieben und hierauf nach und nach in kleinen Antheilen, unter beständigem Reiben, Terpenthinöl zugesetzt wird, bis die Masse endlich die Consistenz von Seife erlangt hat. Man löst sie hierauf in Spiritus, filtrirt und destillirt den Spiritus ab. Die erhaltene Verbindung besteht aus Natron mit einem aus dem Oel während des Reibens erzeugten Harz. Ammoniakgas wird von den flüchtigen Oelen bis zum 6—8fachen ihres Volums eingesogen; Lavendelöl nimmt sein 47faches Volum davon auf. Metalloxyde, welche ihren Sauerstoff leicht fahren lassen, z. B. Kupferoxyd, Mennige u. a., werden durch Kochen mit flüchtigen Oelen zersetzt, indem *sich* diese mit dem Sauerstoff verbinden und sich *in Harze* verwandeln. Von den vegetabilischen Salzbasen lösen sie auf: Cinchonin, Chinin, Morphin, Narcotin, Strychnin, Brucin, Veratrin und Delphinin.

Auf Salze haben sie wenig Wirkung. Einige leicht desoxydirbare Metallsalze verwandeln dieselben in Harze, z. B. salpetersaures Quecksilberoxyd, Zinnchlorid und Antimonchlorid. Die Einwirkung zwischen letzteren und den Oelen ist bisweilen sehr heftig, und es wird dabei nicht selten Metall reducirt. Quecksilberchlorid wird von flüchtigen Oelen aufgelöst, die davon so schwer werden, dafs sie in einer gesättigten Auflösung dieses Salzes untersinken, und dabei verdicken sie sich zugleich. Wasser zieht daraus das Quecksilbersalz aus und hinterläfst das Oel so dünn, wie zuvor. Mitunter bildet sich dabei auch eine kleine Menge Quecksilberchlorür.

Mit Zucker gerieben, lassen sich die flüchtigen Oele besser mit Wasser vermischen. Solche Gemenge mit Zukker heifsen in der Pharmacie *Elaeosacchara*. Die flüchtigen Oele lösen alle fette Oele, Harze und thierisches Fett auf.

Digitized by Google

Zu Gasen verhalten sie sich wie Flüssigkeiten im Allgemeinen, und können von gewissen Gasen bedeutende Mengen einsaugen, die sie beim Kochen oder unter der Luftpumpe wieder entweichen lassen. Nach de Saussure's mit Terpenthinöl angestellten Versuchen, absorbirt dieses 0,16 bis 0,2 seines Volums Kohlenoxydgas, 1,7 bis 1,9 Volum Kohlensäuregas, 2,1 bis 2,6 Volum ölbildendes Gas, 2,5 bis 2,7 Volum Stickstoffoxydulgas, und nach Gay-Lussac's Versuchen, das 5fache Vol. Cyangas.

Die Zusammensetzung der flüchtigen Oele ist vorzüglich von de Saussure untersucht worden. Einige derselben sind auch, obgleich vielleicht nicht ganz so zuverlässig, von Göbel analysirt worden. Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zerfallen sie in zwei Klassen: *a)* solche, welche aus Kohlenstoff und Wasserstoff ohne Sauerstoff bestehen, und *b)* solche, welche zugleich Sauerstoff enthalten.

a) Nicht sauerstoffhaltige flüchtige Oele.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Analysirt von:
Terpenthinöl	87,6	12,3	—	Houtou-Labillardiere.
Dasselbe	87,788	11,646	0,566	De Saussure.
Stearopten v. Rosenöl	86,743	14,889	—	—
Citronenöl	86,899	12,326	0,775	—

b) Sauerstoffhaltige flüchtige Oele.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Analysirt von:
Lavendelöl	75,50	11,07	13,07	0,36	De Saussure.
Anisöl	76,49	9,35	13,82	0,84	—
Stearopten desselben	83,47	7,53	8,54	0,46	—
Rosenöl	82,05	13,12	3,95	0,88	—
Rosmarinöl	82,21	9,42	7,73	0,64	—
Pfeffermünzöl	75,1	13,4	11,5	—	Göbel.
Oel v. *Laur. Cinnam.*	78,1	10,9	11,0	—	—
— *Laur. Cassia*	76,7	9,7	13,6	—	—
Campher	74,38	10,67	14,61	0,34	De Saussure.
Derselbe	74,67	11,24	14,09	—	Göbel.

Digitized by Google

Was den kleinen Stickstoffgehalt betrifft, welchen de Saussure gewöhnlich bei seinen Analysen der meisten organischen Materien fand, so mufs man es vor der Hand dahin gestellt sein lassen, ob er als wesentlicher Bestandtheil dieser Körper zu betrachten sei oder nicht. Bemerkenswerth ist die Aehnlichkeit der Zusammensetzung zwischen dem Stearopten des Rosenöls und dem ölbildenden Gas. Indessen scheint in der Analyse ein Fehler enthalten zu sein, weil sie 1,632 Proc. Ueberschufs gab. Aus diesen Analysen ein Resultat zur Bestimmung der relativen Anzahl von einfachen Atomen zu ziehen, ist um so viel weniger möglich, als die meisten dieser Oele Gemenge von mehreren, von ungefähr gleicher Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, sein können, wie wir es beim Citronenöl und Terpenthinöl wahrscheinlich finden werden.

Die flüchtigen Oele werden sehr viel in der Heilkunde als stark reizende Mittel, ferner zur Bereitung der riechenden Wasser, riechenden Pomaden und Seifen etc., zum Ausziehen von Fettflecken und Oelfarbflecken aus Kleidern und Zeugen, und zur Verdünnung der Oelfirnisse beim Malen angewendet, zu welchem letzteren Zwecke die wohlfeilsten, nämlich Spieköl und Terpenthinöl, gebraucht werden. Als Handelsartikel sind sie öfters Verfälschungen ausgesetzt. Die gewöhnlicheren dieser Verfälschungs-Substanzen sind folgende:

a) Fette Oele, Harz, Copaivabalsam, aufgelöst in dem flüchtigen Oel. Dieſs entdeckt man, wenn ein Tropfen des Oels auf Papier gebracht und bei gelinder Wärme eingetrocknet wird. Das reine flüchtige Oel verdampft ohne Rückstand, aber das auf jene Weise verfälschte hinterläfst einen durchscheinenden Fleck. Ist die Verfälschung mit fettem Oel geschehen, so bleibt dieses unaufgelöst, wenn das Oel mit 3 Volumen Spiritus von 0,84 umgeschüttelt wird. Auch ein Theil vom Copaivabalsam bleibt auf diese Art unaufgelöst und läfst sich so entdecken. Das Harz, es mag nun durch allmähliches Verderben des Oels entstanden oder absichtlich zugesetzt worden sein, scheidet man durch Destillation mit Wasser ab.

Digitized by Google

b) Das Oel wird mit etwas Spiritus vermischt. Dieſs erkennt man durch Schütteln mit Wasser in einem graduirten Gefäſse. Die Flüssigkeit wird milchicht, und das Oel nimmt, wenn es sich endlich getrennt hat, ein geringeres, und das Wasser ein gröſseres Volum ein, als zuvor.

c) Theure Oele werden mit wohlfeilen vermischt. Dieſs läſst sich nur schwierig anders, als durch den Geruch und Geschmack entdecken. Man tropft das Oel auf ein Tuch, schwingt es eine Weile in der Luft und riecht inzwischen daran. Es glückt dabei, aus gemengten Oelen den Geruch des einen im Anfang, und den des anderen zu Ende der Verdunstung zu erkennen. Auf diese Art läſst sich der Geruch des Terpenthinöls sehr deutlich unterscheiden. Dieses entdeckt man auſserdem beim Schütteln mit dem 3 oder 4fachen Volum des Oels Spiritus von 0,84, wovon das meiste Terpenthinöl unaufgelöst bleibt. Ist ein flüchtiges Oel, welches schwerer als Wasser ist, mit einem leichteren verfälscht, und wird es lange mit Wasser geschüttelt und dann in Ruhe gelassen, so schwimmt das leichtere oben auf und das schwere sinkt unter. Aber bisweilen ist es der Fall, daſs man auf diese Weise aus einem unverfälschten Oel kleine Mengen eines Oeles abscheiden kann, welches schwerer oder leichter als das Ganze ist.

Ich will nun einige flüchtige Oele einzeln beschreiben, die entweder in wissenschaftlicher Hinsicht oder wegen ihrer Anwendung merkwürdig sind.

A. Nicht sauerstoffhaltige flüchtige Oele.

Terpenthinöl, wird aus mehreren Arten von Terpenthin, einer Art flüssigen Harzes, gewonnen, das von verschiedenen Species aus dem Geschlechte *Pinus* kommt, indem man diese weichen Harze mit Wasser destillirt. Es ist von allen flüchtigen Oelen das wohlfeilste und das am meisten angewendete. So wie es im Handel vorkommt, ist es durch Einwirkung der Luft mehr oder weniger harzhaltig geworden, und muſs, wenn man es rein erhalten will,

Digitized by Google

mit Wasser umdestillirt werden. In diesem Zustand ist es farblos und wasserklar, von einem eigenen charakteristischen, unangenehmen Geruch, dünnflüssig, und hat bei +22° ein spec. Gewicht von 0,86, nach de Saussure, und 0,872 bei +10°, nach Despretz. Seine spec. Wärme ist, nach Despretz, 0,462, die des Wassers zu 1,000 genommen, und sein Kochpunkt +156°,8; das spec. Gewicht seines Gases, verglichen mit dem spec. Gewicht der Luft bei gleicher Temperatur, 5,010, und bei +100°, wenn die Temperatur der Luft 0° ist, 3,207. Seine Dämpfe geben, bei der Condensation, von ihrem Kochpunkt an, halb so viel Wärme ab, als Wasserdämpfe von 100 condensirt; aber die Menge von gebundener Wärme im Terpenthinölgas verhält sich zur gebundenen Wärme im Wassergas =0,313:1,0. Wird das Terpenthinöl bis —27° abgekühlt, so setzt es Stearopten in weifsen Krystallen ab, die in Wasser untersinken und bei —7° schmelzen. Das Terpenthinöl röthet stets das Lackmuspapier, was von einem geringen Gehalt von Säure herrührt, von der Lecanu und Serbat gefunden zu haben glauben, dafs sie Bernsteinsäure sei.

Das Terpenthinöl ist in Alkohol, welcher nicht wasserfrei ist, schwer auflöslich. 100 Th. Spiritus von 0,84 lösen 13½ Th. Terpenthinöl bei +22° auf, wodurch man ein unreines Oel durch Schütteln mit ⅛ Spiritus von 0,83 reinigen kann, indem dieser den verharzten Theil auszieht und abgegossen werden kann. Wird dieses Waschen 3 bis 4 Mal wiederholt, so erhält man, nach Nimmo, das Oel rein, nach Vauquelin, ⅕ Alkohol enthaltend, der von Wasser ausgezogen wird, ohne dafs jedoch das Gemenge beim Schütteln milchicht wird. Diefs ist eine gute Methode, um zu medicinischem Behuf kleinere Quantitäten von Terpenthinöl zu reinigen. Ein wenig Terpenthinöl in Spiritus aufgelöst, ertheilt diesem die Eigenschaft, mit leuchtender Flamme zu brennen. Terpenthinöl, 4 Monate lang in Berührung mit der Luft gelassen, hatte, nach de Saussure, sein 20faches Volum Sauerstoffgas aufgenommen.

Digitized by Google

Es verbindet sich mit Chlor und wird von einer geringeren Menge desselben dunkelgelb und dicker, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren. Bringt man eine kleine Menge Oel in das Gas, so geht die Vereinigung mit solcher Heftigkeit vor sich, dafs sich das Oel unter Absatz von Kohle entzündet. Jod wird in Menge von Terpenthinöl aufgelöst, und mit der Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure oder in Jodkalium geschüttelt, zieht es fast augenblicklich das Jod daraus aus. Die Auflösung ist, je nach der Menge von Jod, rothgelb oder gelbbraun. Weder metallisches Silber noch Stärke, die sonst so empfindliche Reagentien auf Jod sind, verrathen seine Gegenwart im Oel. Wird eine Auflösung von Jod in Terpenthinöl destillirt, so geht zuerst das reine Oel über, und dann kommt in braunen Tropfen ein mit Jod gesättigtes Oel. Mit kaustischem Alkali giebt die Verbindung eine gelbe, consistente Masse. Unter den Verbindungen des Terpenthinöls mit Säuren ist die mit Chlorwasserstoffsäure besonders merkwürdig. Sie wurde von Kind entdeckt, und wegen ihrer grofsen äufserlichen Aehnlichkeit mit Campher, künstlicher Campher genannt. 100 Th. reines, frisch rectificirtes Terpenthinöl nehmen, nach de Saussure, bei +22° und 0,724 Meter Barometerhöhe, das 163fache Volum Chlorwasserstoffsäuregas auf. Das Oel mufs während der Absorbtion des Gases durch Umgebung mit Eis abgekühlt werden, weil es sich sonst erhitzt und das Gas entweicht. Nach beendigter Absorbtion wird die Masse 24 Stunden lang abgekühlt. Man erhält dann zwischen 26 und 47 Proc. einer weifsen, krystallisirten Substanz, die sich aus einer braunen, rauchenden, durchscheinenden Mutterlauge abgesetzt hat. Nach Thénard absorbirt Terpenthinöl, mit Eis und Kochsalz abgekühlt, fast $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Chlorwasserstoffsäuregas und gesteht zu einer weichen, krystallinischen Masse, aus der man durch Abtropfen und Auspressen, von 100 Th. Oel, 20 Th. einer farblosen, rauchenden Flüssigkeit, die noch krystallinische Theile enthält, und 110 Th. krystallisirte Substanz erhält. Die Ursache der Verschiedenheit in die-

Digitized by Google

sen Angaben liegt wahrscheinlich in dem Terpenthinöl, wenn es aus Terpenthinarten von verschiedenen Pinusarten gewonnen war. Sowohl der krystallisirte als der nicht krystallisirte Theil sind beide Verbindungen von Terpenthinöl mit Chlorwasserstoffsäure, und sie scheinen anzuzeigen, dafs dieses Oel immer ein Gemenge von zwei verschiedenen flüchtigen Oelen ist, von welchen das eine die flüssige, und das andere die feste Verbindung bildet.

Die flüssige Verbindung ist leichter als Wasser, welches derselben nicht die Säure entzieht. Noch längere Zeit der ferneren Berührung mit Chlorwasserstoffsäuregas ausgesetzt, liefert sie nicht mehr von der krystallinischen Substanz. In der Luft verliert sie bald ihre rauchende Eigenschaft. Entzündet, brennt sie mit grünlicher Flamme und Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, hinterläfst aber keinen Rückstand. Bei der Destillation giebt sie zuerst das blofs absorbirte und nicht chemisch verbundene Chlorwasserstoffsäuregas ab; hierauf kommen einige Tropfen eines dicken Oels, und dann geht die rectificirte Verbindung als ein hellgelbes Oel über. In der Retorte bleibt eine pechartige Substanz, die ein mit Chlorwasserstoffsäure verbundener, verharzter Theil von Oel zu sein scheint. Wird die flüssige Verbindung mit kohlensaurem Natron behandelt, so nimmt dieses den Ueberschufs von Säure weg, und die Verbindung wird farblos und specifisch leichter. Mit Kalkhydrat destillirt, geht ein dünnes, farbloses, aromatisches Oel über. Die flüssige Verbindung ist sowohl in Alkohol als in Aether auflöslich.

Die feste Verbindung, der eigentlich sogenannte künstliche Campher, wird in Wasser, welches etwas kohlensaures Natron enthält, gewaschen, vom Alkali mit reinem Wasser abgewaschen, dann ausgepreſst und in der Luft getrocknet. Er kann dann durch Sublimation mit Kalkhydrat, kohlensaurer Kalkerde, trockner Asche, Kohlenpulver u. dergl., oder durch Auflösung in Alkohol und Ausfällung mit Wasser noch weiter gereinigt werden. Er hat folgende Eigenschaften: Er ist weifs, durchscheinend, krystallinisch oder in Nadeln angeschossen, etwas zähe,

Digitized by Google

schwimmt auf Wasser, riecht schwach wie Campher, und zugleich, wenn er nicht ganz rein war, etwas nach Terpenthinöl und schmeckt mehr gewürzhaft, als campherartig. Er röthet nicht das Lackmuspapier. Wasser löst denselben unbedeutend auf und nimmt davon den Geschmack an; Alkohol von 0,806 löst bei $+14°$ $\frac{1}{3}$ seines Gewichts davon auf, und sättigt man die Auflösung bei einem höheren Wärmegrad, so schiefst der Ueberschufs beim Erkalten in Krystallen an. Die Auflösung wird nicht von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Wasser, in hinreichender Menge zugemischt, fällt ihn fast vollständig aus. Er schmilzt bei einer Temperatur über dem Kochpunkt des Wassers und krystallisirt nicht beim Gestehen. Für sich der Sublimation unterworfen, verflüchtigt er sich ohne Rückstand, wobei sich aber ein Theil zersetzt und Chlorwasserstoffsäure frei wird. Wird er wiederholt mit Kreide oder weifsem Bolus umsublimirt, so giebt er ein nicht nach Terpenthinöl riechendes Oel und ein braunes Wasser, welches bei Anwendung von Bolus sauer ist. Werden seine Dämpfe durch eine glühende Röhre geleitet, so liefert er brennbare, mit Chlorwasserstoffsäure gemengte Gase. Er läfst sich entzünden, und verbrennt ohne Rückstand mit rufsender, an den Rändern grüner Flamme, und mit dem Geruch nach Chlorwasserstoffsäure. — Von concentrirter Salpetersäure wird er mit Entwickelung von Stickstoffoxydgas aufgelöst. Aus der Auflösung wird er von Wasser unvollständig gefällt, und bei fortgesetztem Erhitzen derselben entwickelt sich, indem er zerstört wird, Chlor. Verdünnte Salpetersäure und Essigsäure lösen ihn nicht auf. Auflösungen von kaustischem Alkali in Wasser lösen ihn nicht auf, und entziehen ihm, selbst mit Hülfe von Wärme, nur wenig von seiner Säure.

Diese Verbindung besteht, nach Houtou-Labillardiere's Analyse, in 108 Theilen aus 82,5 Kohlenstoff, 10,4 Wasserstoff und 15,2 Chlorwasserstoffsäure, welches, mit dem specifischen Gewicht des Oels und der Säure in Gasform verglichen, 3 Atome Oel auf 2 Atome Chlorwasserstoffsäure ausmacht. Man könnte hieraus die An-

Digitized by Google

zahl von einfachen Atomen von Kohlenstoff und Wasserstoff im Oel berechnen, wenn das mit Chlorwasserstoffsäure verbundene Oel eben so zusammengesetzt wäre, wie das analysirte Terpenthinöl. Die Analyse der chlorwasserstoffsauren Verbindung gab Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältnifs, dafs 2 Atome Chlorwasserstoffsäure mit 15 At. Kohlenstoff und 24 At. Wasserstoff verbunden waren; da sich diese beiden Zahlen gerade nicht 3 dividiren lassen (was nothwendig der Fall sein mufste, wenn die Analyse richtig war), so kann man das mit der Säure verbundene Oel zusammengesetzt betrachten aus 5 At. Kohlenstoff und 8 At. Wasserstoff, oder in 100 Th. aus 88,44 Kohlenstoff und 11,56 Wasserstoff.

Das Terpenthinöl enthält, aufser dem schon erwähnten, noch eine geringe Menge eines anderen Stearoptens, das man besonders aus dem schon lange aufbewahrten Oel erhält, aus dem es sich bisweilen in Krystallen absetzt. Man erhält es theils durch Abkühlung, theils dadurch, dafs man das Oel längere Zeit in einem Destillationsgefäfse einer Temperatur von +50° aussetzt, wobei sich das Stearopten sublimirt, theils durch Destillation des Oels ohne Wasser, wobei gegen das Ende ein saures Wasser übergeht, welches dasselbe aufgelöst enthält, und woraus es sich durch Abkühlung bis zu mehreren Graden unter 0° nach mehrtägigem Stehen absetzt. Es schiefst in durchsichtigen, farblosen, rechtwinkligen, prismatischen Krystallen an, die oft 5 bis 6strahlige Sterne bilden. Es besitzt weder Geschmack noch Geruch, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei +150°, und sublimirt sich unverändert zwischen +150° und 155°. Auf glühende Kohlen geworfen, verflüchtigt es sich mit harzartigem Geruch, ohne sich zu entzünden. Es löst sich in 200 Th. kalten und in 22 Th. kochenden Wassers auf, und krystallisirt daraus beim Erkalten. Es ist auf blaues und geröthetes Lackmuspapier ohne Wirkung. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst und daraus durch Wasser niedergeschlagen; auch von Aether wird es aufgelöst; warmes Terpenthinöl löst dasselbe auf, ohne es wieder in der Kälte ab-

Digitized by Google

zusetzen. In warmem Mohnöl aufgelöst, setzt es sich daraus beim Erkalten wieder ab. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe und unter Entwickelung balsamischer, nach Moschus riechender Dämpfe aufgelöst, welche das Lackmuspapier vorübergehend röthen. Aus der sauren Auflösung wird es von Wasser, aber mit veränderten Eigenschaften, niedergeschlagen. Concentrirte Salpetersäure löst dasselbe in der Kälte unverändert auf, und zersetzt es in der Wärme. Essigsäure löst dasselbe, auch in der Kälte, leicht auf. In dieser Art von Auflösung befindet es sich in dem übergehenden sauren Wasser bei der Destillation des Terpenthinöls. Chlorwasserstoffsäure löst dasselbe erst in der Wärme auf. Alkalien wirken nicht darauf und entwickeln daraus keinen Ammoniakgeruch. — Ist dieses Stearopten ein Product von der Zersetzung des Oels durch Einwirkung der Luft, oder verliert letzteres dadurch nur das Vermögen, dasselbe aufgelöst zu erhalten?

Das Terpenthinöl ist eine überall vorkommende Handelswaare. In grofsen Quantitäten ist es schwer aufzubewahren. Die Zerbrechlichkeit der Glasgefäfse und die Entzündlichkeit des Oels sind Ursache, dafs man es nicht gern in grofsen Glasflaschen aufbewahrt. Im Grofsen verwahrt man es in hölzernen Gefäfsen, die indessen leicht vertrocknen und es ausfliefsen lassen; man mufs sie deshalb noch in andere hölzerne Gefäfse legen, und den Raum zwischen diesen und den anderen mit Wasser ausfüllen. Das Terpenthinöl wird in der Malerei und beim Lackiren zur Verdünnung der Oelfirnisse, Auflösung des Copals zu hellem Copalfirnifs, und überhaupt zur Bereitung der Terpenthinfirnisse u. a. m. gebraucht. In der Heilkunde wird es unter andern innerlich als ein sehr wirksames Mittel gegen den Bandwurm gebraucht.

In Schweden ist eine Art Terpenthinöl aus dem Harze von Fichten und Tannen bereitet worden, und kam vor einiger Zeit im Handel unter dem Namen schwedischer Terpenthinspiritus *(Oleum Pini)* vor. Es gleicht in allen seinen Verhältnissen dem Terpenthinöl, ausgenommen in

Digitized by Google

Geruch, der höchst widrig ist, und da es eben aus dieser Ursache nicht allgemein zu Oelfarben gebraucht werden konnte, so wurde sein Verbrauch zu geringe und seine Gewinnung wurde eingestellt.

Citronenöl wird durch Auspressen der äufseren Schaalen der Citronen gewonnen. Es ist in diesem Zustand gelblich, dünnflüssig, von 0,8517 spec. Gewicht; aber mit Wasser umdestillirt, bis $\frac{1}{5}$ übergegangen sind, erhält man, nach de Saussure, ein farbloses Oel, dessen spec. Gewicht bei $+22° = 0{,}847$ ist, und welches selbst bei $-20°$ nicht erstarrt. Das Citronenöl hat einen angenehmen Citronengeruch, der beim ausgepreſsten angenehmer ist, als beim destillirten. Es hat ungefähr dieselbe Tension, wie das Terpenthinöl; bei $+15°$ trägt sein Gas eine Quecksilbersäule von 9 Millimeter Höhe. Es löst sich in allen Proportionen in wasserfreiem Alkohol auf; aber 100 Th. Spiritus von 0,837 lösen bei $+16°$ nicht mehr als 14 Th. Citronenöl auf.

Mit Chlorwasserstoffsäuregas geht es Verbindungen ein, die denen vom Terpenthinöl ähnlich sind, und zuerst von Thénard beobachtet, und von de Saussure näher untersucht worden sind. Dieser fand, daſs das destillirte Citronenöl bei $+20°$ und 0,724 Meter Barometerhöhe sein 286faches Volum Chlorwasserstoffsäuregas unter Wärme-Entwickelung aufnimmt, dabei gelb wird und ungefähr $\frac{1}{5}$ an Umfang und 0,49 an Gewicht zunimmt. Es erstarrt nachher bei $+12°$ zu einer krystallinischen Masse, welche durch Pressen zwischen Löschpapier in einen festen und einen flüssigen Theil, welche von zwei verschiedenen, im Citronenöl mit einander vermischten Oelen herzurühren scheinen, getrennt werden kann.

Die flüssige Verbindung ist gelb, an der Luft rauchend, und riecht, nachdem der Ueberschuſs von Säure verdunstet ist, stark nach Thymian. Sie enthält gewöhnlich einen Antheil von der krystallisirten Verbindung aufgelöst, deren ganze Menge sich bei $+25°$ bis $30°$ darin auflöst. Sie ist nicht weiter untersucht. Die feste Verbindung beträgt ungefähr $44\frac{1}{2}$ Proc. vom Gewicht des

Digitized by Google

Oels. Sie hat folgende Eigenschaften: Sie krystallisirt, entweder durch Sublimation oder aus einer Auflösung in Alkohol, in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen, die oft sehr platt oder blattförmig sind. Sie hat einen schwachen Geruch nach Thymian, ist sehr zähe, schwerer als Wasser, läfst sich nur sehr schwer entzünden und brennt unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. In der Luft verändert sie sich nicht, sublimirt sich aber in den Gefäfsen, worin man sie aufbewahrt, und setzt sich krystallisirt an die Wände an. Bei +41° schmilzt sie und nimmt beim Erkalten eine glänzende, krystallinische Textur an. In einem Destillationsgefäfse schnell bis zu einer, den Kochpunkt des Wassers weit übersteigenden Temperatur erhitzt, läfst sie sich ohne bemerkbare Veränderung destilliren. Die überdestillirte und krystallisirte Masse nimmt nur einen geringen ölartigen Ueberzug an. Wird sie aber langsam destillirt oder lange bei +60° erhalten, so zersetzt sie sich theilweise; ein Theil sublimirt sich in, mit Regenbogenfarben spielenden Blättern, und ein anderer destillirt als ein saures Oel über, das noch einen Antheil der unzersetzten Verbindung aufgelöst enthält. Diese Zersetzung erleidet sie in noch höherem Grade, zwar ebenfalls nicht vollständig, wenn sie mit dem 5 bis 6fachen Gewichte ungelöschten Kalks in einem Destillationsgefäfse bis zu +60° erhitzt wird. Das überdestillirende Oel ist dann frei von Säure. Dasselbe ist flüchtig, dünnflüssig, farblos und durchsichtig, ist aber kein Citronenöl mehr, sondern ein anderes Oel, welches Chlorwasserstoffsäuregas in geringer Menge absorbirt und sich dadurch schwärzt, ohne wieder die krystallisirte Verbindung hervorzubringen.

Die feste Verbindung ist in Wasser unauflöslich, aber bei +14° in 6 Th. Alkohols von 0,806 auflöslich. Sie wird von concentrirter Schwefelsäure, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas, aufgelöst. Die Auflösung ist gelb, bildet mit Wasser eine Emulsion, worauf ein sehr verändertes, grüngelbes, dickes und stinkendes Oel schwimmt. Rauchende Salpetersäure greift dieselbe in der Kälte wenig an. Sie löst sich darin zum Theil

Digitized by Google

auf, zum Theil wird sie dadurch zerstört. Der zersetzte Theil fällt die Silberauflösung, aber der aufgelöste bewirkt die Fällung nur in dem Grade, als er zersetzt wird. Von Chlorwasserstoffsäure wird dieselbe nicht aufgelöst oder verändert.

Vom undestillirten Citronenöl erhält man mit Chlorwasserstoffsäuregas weit weniger von der krystallisirten Verbindung; es wird dadurch dunkler, setzt Krystalle erst bei $+10°$ ab, enthält eine schwarze, zähe Substanz nebst einem gelben Farbstoff aufgelöst, und setzt einige Tropfen einer braunen und schweren Flüssigkeit ab, die sich nicht mit dem sauren Oel vermischen läfst.

Die krystallisirte Verbindung gab, nach de Saussure, durch Zersetzung mit Salpetersäure, 108,7 Proc. Chlorsilber, welche 27,6 Proc. Chlorwasserstoffsäure entsprechen, oder wonach 100 Th. Oel mit 38,12 Th. Chlorwasserstoffsäuregas verbunden sind, was also einen *geringeren* Säuregehalt in der krystallisirten, als in der *flüssigen* Verbindung ausweist.

Das Citronenöl wird hauptsächlich zum Parfümiren und nur wenig in der Medicin angewendet.

Bergamottöl wird ebenfalls durch Auspressen aus der Schaale der reifen Früchte von *Citrus Aurantium* und *Bergamium* gewonnen. Es riecht nach Pomeranzen, ist klar, gelblich, dünnflüssig und von 0,888 spec. Gewicht. Es gesteht etwas unter 0°. Dieses Oel ist wenig untersucht. Ich habe es unter den nicht sauerstoffhaltigen Oelen blofs wegen seiner Analogie mit dem Citronenöl aufgeführt.

Das Stearopten des Rosenöls werde ich beim Rosenöl anführen.

B. Sauerstoffhaltige flüchtige Oele.

Die Anzahl dieser Oele ist sehr grofs; nur wenige davon sind untersucht. Die hier abzuhandelnden werde ich eintheilen in *a)* aromatische, *b)* scharfe und blasenziehende, *c)* giftige oder blausäurehaltige, und *d)* Campher.

Die

Digitized by Google

Die aromatischen Oele will ich in alphabetischer Ordnung aufführen.

a) Aromatische Oele.

Anisöl, aus Anis, dem Saamen von *Pimpinella Anisum*. Es ist farblos oder gelblich, hat den Geruch und Geschmack vom Anis, gesteht nach und nach bei +10°, wird aber nicht eher als bei +17° wieder flüssig. Sein spec. Gewicht ist bei +25°=0,9857, und seine Tension bei +15°,5 trägt eine Quecksilbersäule von $1\frac{1}{2}$ Millimeter Höhe. Es läfst sich mit Alkohol von 0,806 in allen Verhältnissen vermischen, aber Alkohol von 0,84 löst bei +25° nur 0,42 seines Gewichts davon auf. Durch Verharzung in der Luft verliert er seine Neigung zu gestehen. Es besteht aus zwei Oelen, einem bei gewöhnlicher Temperatur festen und einem flüssigen.

a) Stearopten vom Anisöl, wird durch Auspressen bei 0° zwischen Löschpapier erhalten, und beträgt ungefähr $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Oels. Es bildet eine weifse, krystallinische Masse, die sich zu einem trocknen Pulver zerreiben läfst, hat die Härte von Zucker, schmilzt bei +20°, ist in krystallisirtem Zustand schwerer als Wasser, hat bei +12° =1,014, aber bei +25°=0,9849, bei +50°=0,9669, und bei +94°=0,9256 spec. Gewicht, verglichen mit dem des Wassers bei +12°. Es ist weniger flüchtig als das Elaeopten, und seine Tension entspricht einer Quecksilbersäule von 1 Millimeter. Es ist auch schwerer in Alkohol auflöslich, und braucht bei +10° 4 Th. Alkohols von 0,806, wiewohl es bei +15° in $\frac{6}{10}$ seines Gewichtes von demselben Alkohol aufgelöst wird. So lange es seine Krystallform behält, verändert es sich nicht in der Luft. Ich habe schon vorher seines Verhaltens zur Luft im geschmolzenen Zustand erwähnt. Das verharzte Oel krystallisirt nicht mehr. *b)* Das Elaeopten vom Anisöl ist nicht weiter untersucht.

Das im Handel vorkommende Anisöl soll bisweilen mit Baumöl, worin man etwas Wallrath geschmolzen hat, verfälscht werden.

Digitized by Google

Aus den Saamenkapseln und dem Saamen von Sternanis, *Illicium anisatum*, erhält man durch Destillation ein im Geruch und Geschmack dem Anisöl ähnliches Oel, welches aber dünnflüssig ist, und sich noch bei $+2°$ flüssig erhält. Es ist sowohl in Alkohol als in Aether leicht auflöslich.

Cajeputöl wird auf den Molucken durch Destillation der trocknen Blätter von *Melaleuca Leucadendron* bereitet. Der Name Cajeput bedeutet in der Landessprache der weifse Baum. Dieses Oel ist grün, schmeckt brennend und riecht stark nach Campher, Terpenthin und Sevenbaum, ist dünnflüssig und hat bei $+9° = 0{,}978$ spec. Gewicht. — Man hat darüber gestritten, ob die grüne Farbe dem Oel eigenthümlich sei oder von Kupferoxyd herrühre, weil das Oel im Handel in Kupferflaschen vorkommt. Mit Wasser umdestillirt, soll es farblos oder gelblich erhalten werden und in der Retorte ein *Harz* zurücklassen, welches Ammoniak blau färbt. *Es* wird bisweilen mit Terpenthin-, Rosmarin- oder Sevenbaumöl nachgemacht, indem man darin Campher auflöst und sie mit Harz von *Achillea Millefolium* grün färbt. Das Cajeputöl wird in der Medicin gebraucht.

Dillöl, aus Dill, *Apium graveolens*. Es ist blafsgelb, riecht durchdringend nach Dill, schmeckt süfslich und brennend. Sein spec. Gewicht ist 0,881. Es ist in 1500 Th. Wassers auflöslich, und wird von Alkohol und Aether sehr leicht aufgenommen. Seine gesättigte Auflösung in Wasser wird in der Medicin unter dem Namen von *Aqua anethi* gebraucht.

Wachholderöl, durch Destillation der gut zerquetschten Wachholderbeeren mit Wasser. Das Oel liegt in den Beeren in kleinen Behältern, die geöffnet werden müssen, wenn das Oel soll verdampfen können. Es ist wasserklar oder bisweilen grüngelb. Sein spec. Gewicht ist 0,911. Es schmeckt und riecht nach Wachholder. Von Wasser wird es in geringer Menge, und auch von Alkohol nur schwer aufgelöst. Dem Branntwein in geringer Menge beigemischt, bildet den sogenannten Genievre oder Gin

Digitized by Google

der Engländer. Es wird in der Medicin gebraucht und für ein sehr gutes urintreibendes Mittel gehalten; auch ertheilt es, wie das Terpenthinöl, dem Urin einen Veilchengeruch. Das im Handel vorkommende Oel ist sehr oft mit Terpenthinöl verfälscht, welches man bei der Destillation mit den Wachholderbeeren in die Blase gethan hatte. Diese Verfälschung wird durch das spec. Gewicht entdeckt, indem dasselbe dann bedeutend geringer ausfällt.

Fenchelöl, aus dem Saamen von *Anethum Foeniculum*. Es ist farblos oder gelblich, schmeckt und riecht nach Fenchel, und hat 0,997 spec. Gewicht. Es gesteht unter +10° zu einer krystallinischen Masse, die sich durch Auspressen zwischen Löschpapier zerlegen läfst in ein Stearopten, welches schwerer als Wasser ist, breite Krystallblätter bildet, und bedeutend weniger flüchtig und weniger in Wasser auflöslich ist, als das Elaeopten, welches auf Wasser schwimmt, sich darin in bedeutender Menge auflöst, und welches, zu Anfang der Destillation des ganzen Oels mit Wasser, in einem gröfseren Verhältnifs als das Stearopten übergeht. Das Fenchelöl, so wie auch seine Auflösung in Wasser, sind Arzneimittel. Aus dem Fenchelwasser schiefst das Stearopten bisweilen in Krystallen an.

Fuselöle. Die zur Weingährung dienenden Pflanzensubstanzen enthalten gewöhnlich, in sehr geringer Menge, flüchtige Oele, welche sich beim Branntweinbrennen mit den Wasser- und Alkohol-Dämpfen verflüchtigen, so dafs sie in zunehmendem Verhältnifs in den zuletzt übergehenden, weniger Spiritus haltenden Wasserdämpfen enthalten sind, welche sich zu einer milchichten Flüssigkeit condensiren, die das Oel in der Ruhe absetzt. Diese Oele hängen dem Alkohol hartnäckig an, der dadurch, wie man es nennt, einen Fuselgeschmack bekommt. Die Fuselöle sind aus verschiedenen Materialen verschieden, und unterscheiden sich von den gewöhnlichen flüchtigen Oelen dadurch, dafs sie sich so leicht mit kaustischem Alkali vereinigen.

1) Fuselöl aus Getreide ist bei gewöhnlicher

Digitized by Google

Temperatur halb fest, weifs, sieht in der Kälte talgartig aus, und besteht einem grofsen Theile nach aus Stearopten. Es schmeckt und riecht sehr unangenehm; schwimmt auf Wasser und eingradigem Branntwein. Durch einen Kupferoxydgehalt ist es oft grün gefärbt. Erwärmt, schmilzt es und wird gelb. Auf Papier hinterläfst es bisweilen nach dem Verdampfen einen Fettfleck, wenn es sich schon an der Luft verändert hat. Es löst sich in 6 Th. wasserfreien Alkohols und in 2 Th. Aethers auf. Von Wasser wird es nur unbedeutend aufgenommen und aus gewöhnlichem Branntwein durch Verdünnung und starke Abkühlung ausgeschieden. Von kaustischem Alkali wird es aufgelöst. Von gut ausgeglühter Kohle wird es aufgenommen, und vermittelst Blutlaugenkohle kann es aus einem damit verunreinigten Branntwein gänzlich weggenommen werden.

2) Fuselöl aus Kartoffeln hat ganz andere Eigenschaften. Man erhält es in ziemlicher Menge, wenn die Destillation noch fortgesetzt wird, nachdem der Branntwein schon übergegangen ist. Man erhält dann ein gelbliches Oel, welches sowohl Wasser als Spiritus enthält. Zuerst mit Wasser, und hierauf mit Pulver von Chlorcalcium geschüttelt und umdestillirt, hat es, nach Pelletan, folgende Eigenschaften: Es ist farblos, klar, von eignem Geruch und wärmendem, bitterem und anhaltendem Geschmack; es hinterläfst auf Papier keinen Fettflecken, bleibt noch bei —18° flüssig, und krystallisirt dann wie Anisöl. Es kocht, wenn es rein ist, bei +125°; enthält es aber Wasser oder Alkohol, so kocht es leichter. Sein spec. Gewicht ist 0,821, aber bei Wassergehalt 0,8233. Es brennt mit leuchtender, nicht rauchender Flamme, verlischt aber, wenn es nicht zuvor erhitzt oder mit einem Docht versehen ist. Es löst sich etwas in Wasser auf, das davon den Geschmack und die Eigenschaft, beim Schütteln zu schäumen und zu perlen, bekommt. Selbst das Oel nimmt Wasser auf. Mit Alkohol vermischt es sich in allen Verhältnissen, und Wasser scheidet daraus nicht das Oel ab, wenn nicht die Menge des Alkohols sehr geringe ist. Im

Digitized by Google

Kochen löst es Schwefel auf und vereinigt sich leicht mit Jod. Von Chlor wird es grün. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit carmoisinrother Farbe aufgelöst und daraus von Wasser mit gelber Farbe niedergeschlagen. Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an, in der Wärme entwickelt sich Salpeternaphtha. Chlorwasserstoffsäuregas verwandelt dasselbe in Chlorwasserstoffnaphtha, die sich auch nach einigen Tagen aus seiner Verbindung mit Chlor entwickelt. Es läfst sich in allen Verhältnissen mit Essigsäure vermischen. Es wird von concentrirten kaustischen Alkalien aufgelöst und daraus von Wasser niedergeschlagen. Es löst essigsaures Kali auf, und nimmt das Goldchlorid aus seiner wäfsrigen Auflösung auf, ohne dasselbe zu verändern. Kalium oxydirt sich darin mit Gasentwikkelung. Es ist nicht giftig, wenigstens verursachte es bei Hunden, eflöffelweise gegeben, nur Erbrechen.

3) Fuselöl aus Trauben erhält man beim Branntweinbrennen aus dem in Gährung versetzten Rückstand der ausgepreften Weintrauben, nachdem zuvor der Spiritus übergegangen ist. Es ist, nach Aubergier, dünnflüssig, von durchdringendem Geruch und scharfem unangenehmen Geschmack, wasserklar, und wird in der Luft schnell gelb. Für sich destillirt, geht es anfangs unverändert über, fängt aber dann sich zu zersetzen an und wird brenzlich. Es ist in 1000 Th. Wassers auflöslich, welches davon Geschmack und Geruch annimmt. Ein Tropfen davon ertheilt 60 Quart Branntwein Fuselgeschmack. Im Kochen löst es Schwefel auf, der sich beim Erkalten wieder abscheidet. Es ist mit kaustischen Alkalien verbindbar.

Hollunderöl, aus den Hollunderblüthen, *Sambucus nigra*. Es hat die Consistenz von Butter. Seine Auflösung in Wasser, *Aqua sambuci*, wird in der Medicin angewandt.

Hyssopöl, von *Hyssopus officinalis*, ist gelb und wird mit der Zeit roth, schmeckt scharf und campherartig. Seine Auflösung in Wasser ist das in der Medicin angewandte *Aqua hyssopi*.

Digitized by Google

Calmusöl aus der Calmuswurzel, *Acorus Calamus*. Es ist gelb, und hat völlig den Geruch und Geschmack der Wurzel. Wird mit der Zeit roth.

Chamillenöl wird aus den Chamillenblumen, *Matricaria Chamomilla*, erhalten. Es ist dunkelblau, fast undurchsichtig und dickflüssig, riecht wie Chamillen und schmeckt gewürzhaft. Durch Einfluſs der Luft wird es braun und schmierig. Salpetersäure löst dasselbe mit brauner Farbe auf, und Wasser schlägt daraus ein nach Moschus riechendes Harz nieder. Zuerst mit Schwefelsäure und dann mit Wasser vermischt, soll es sich, nach Hasse, mit Explosion entzünden. Es wird oft auf die Art verfälscht, daſs man bei seiner Bereitung zu den Blumen Terpenthinöl zusetzt. Von der preuſsischen Pharmacopöe wird ein Zusatz von einer Unze Citronenöl auf 3 Pfund Blumen vorgeschrieben, aus dem Grunde, weil sich das Chamillenöl für sich wegen seiner dicken Beschaffenheit so schwer vom Wasser trennt. Es wurde ehemals als Arzeneimittel gebraucht.

Blaue, dem Geruch nach ebenfalls dem Chamillenöl sehr ähnliche Oele erhält man von den römischen Chamillen, *Anthemis nobilis*, von den Blüthen der *Arnica montana*, so wie von den Schafgarbenblüthen, *Achillea Millefolium;* letztere muſs aber auf fettem Boden gewachsen sein, weil sonst das Oel grün ist.

Zimmetöl, aus dem Zimmet, der Rinde vom *Laurus Cinamomum*. Es wird auf Ceylon aus den klein zerriebenen, zum Verpacken untauglich gewordenen Zimmetstücken gewonnen. Es geht schwer über, und man wendet dabei einen niedrigen Destillationsapparat und Salz im Wasser an. Es hat eine hellgelbe Farbe, wird aber mit der Zeit bräunlich; es besitzt den süſslich brennenden Geschmack und den angenehmen Geruch des Zimmets in hohem Grade; es ist schwerer als Wasser, sein spec. Gewicht ist 1,035. Es gesteht unter 0° und schmilzt dann erst bei +5°. In Wasser ist es sehr schwer auflöslich, woraus es sich nach dem Umschütteln gänzlich ausscheidet. In Alkohol dagegen ist es sehr leicht auflöslich.

Digitized by Google

Wird Zimmetöl lange aufbewahrt, so setzt es ein Stearopten in grofsen, regelmäfsigen, farblosen oder gelblichen Krystallen ab, das sich leicht pulvern läfst, bei sehr geringer Wärme zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten wieder in Krystallen anschiefst. Es riecht nach Zimmetöl und Vanille, und schmeckt talgartig, hintennach zimmetartig brennend und aromatisch. Es knirscht zwischen den Zähnen; es braucht zum Ueberdestilliren eine sehr hohe Temperatur, und wird dabei braun und brenzlich. Nach dem Erkalten bleibt das Destillat noch lange flüssig, gesteht aber zuletzt zu braunen Krystallgruppen. In Alkohol löst es sich leicht und in grofser Menge auf. Nach dem freiwilligen Verdampfen hinterläfst der Alkohol ein ölartiges Liquidum, das sich nach und nach in Gruppen von farblosen Krystallen verwandelt. Von Schwefelsäure wird es mit tief rothgelber Farbe aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch Wasser mit unveränderten Eigenschaften niedergeschlagen. Erwärmt schwärzt und zersetzt sie sich. In concentrirter Salpetersäure löst es sich augenblicklich auf, wenn es als Pulver in kleinen Portionen eingetragen wird, worauf bald Gas mit Heftigkeit sich zu entwickeln anfängt. Wasser schlägt dann ein braunes zähes Liquidum nieder, welches nach dem Auswaschen äufserst bitter schmeckt und im Halse unerträgliches Brennen verursacht. Von Ammoniak wird es zersetzt, unter Abscheidung einer pulverförmigen Substanz und Bildung einer braunen Auflösung. Das Stearopten löst sich in geringer Menge in Essigsäure auf. Die kochendheifse Auflösung setzt dasselbe beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen Krystallen ab. Sie wird von Wasser milchicht, und nach dem Abdampfen läfst sie das Stearopten krystallisirt zurück. Die Alkalien lösen eine kleine Menge von diesem Stearopten auf, und bilden milchähnliche, unklare Auflösungen, aus welchen es wieder von Säuren niedergeschlagen wird. Man hat angegeben, dafs es durch Alkali ausziehbare Benzoësäure enthalte. Es röthet allerdings das Lackmuspapier, und das Alkali bemächtigt sich dieser Säure, sie beträgt aber nur eine Spur.

Digitized by Google

Wird es mit Alkali gekocht, so wird es, selbst nach der Digestion mit verdünnter Säure, nicht mehr fest, sondern bildet ein dickes, rothgelbes Liquidum. Geschieht das Kochen in einem Destillationsgefäfse, so geht mit dem milchichten Wasser eine geringe Menge Stearopten über.

Das Zimmetöl wird sowohl für sich, als in Spiritus aufgelöst, oder in Vermischung mit Spiritus, Wasser und Zucker (Zimmetwasser) sehr viel in der Heilkunde angewendet. Es ist sehr theuer und wird daher oft mit Oel verfälscht, welches durch Destillation aus den Zimmetknospen, den noch unaufgebrochenen Blüthenknospen des Zimmetbaumes, erhalten wird. Dieses hat mit dem Oele aus der Rinde in Farbe, Geruch, Geschmack und spec. Gewicht sehr viele Aehnlichkeit, schmeckt indessen weniger angenehm und hat einen Nebengeruch von Styrax.

Krausemünzöl, aus dem Kraut von *Mentha crispa*. Frisch ist es blafsgelb, wird aber mit der Zeit dunkler und rothgelb. Es besitzt den Geruch und Geschmack der Pflanze. Sein spec. Gewicht ist 0,975. Einem höheren Kältegrad ausgesetzt, gesteht es beim Schütteln. Es wird in der Medicin angewendet.

Kümmelöl, aus gewöhnlichem Kümmel, dem Saamen von *Carum Carvi*. Es ist blafsgelb, und hat Geruch und Geschmack des Kümmels. Sein spec. Gewicht ist 0,94. Ein im Geruche ähnliches, aber weniger angenehmes Oel wird aus dem römischen Kümmel, dem Saamen von *Cuminum Cyminum* gewonnen. Es ist blafsgelb, dünnflüssig und von brennenderem Geschmack, als das vorige. Sein spec. Gewicht ist 0,975. Das Kümmelöl wird in der Medicin gebraucht, und ist im Kümmelbranntwein enthalten.

Lavendelöl, aus dem Kraut von *Lavandula Spica*, unserem gewöhnlichen Gartenlavendel. Es ist gelb, dünnflüssig, riecht wie Lavendel und schmeckt brennend. Das spec. Gewicht des im Handel vorkommenden ist bei $+20°$ $=0{,}898$, und wird nach dem Destilliren mit Wasser 0,877. Seine Tension entspricht bei $+13°{,}75$ einer Quecksilbersäule von 73 Millimeter Höhe. Es löst sich in allen Pro-

Digitized by Google

portionen in Spiritus von 0,83 auf, aber Spiritus von 0,887 löst nicht mehr als 0,42 seines Gewichts Lavendelöl auf. Wird Lavendelöl mit concentrirter Essigsäure geschüttelt, so trennt sich das Gemische in eine ölähnliche Verbindung von Essigsäure mit Oel und in eine wasserähnliche Auflösung von Oel in Säure. Letztere enthält mehr Wasser, weil das Oel nur die reine Säure aufnimmt. Wasser zieht die Säure vollständig aus. Dieses Oel wird hauptsächlich zum Parfümiren gebraucht, und seine Auflösung in Alkohol, *Eau de Lavande*, ist eines der allgemeinsten riechenden Wasser.

Im Handel kommt, unter dem Namen von Spieköl, eine andere Art von Lavendelöl vor, die im südlichen Europa aus einer uncultivirten Varietät von *Lavendula Spica*, die breitere Blätter hat, und daher *latifolia* genannt wird, destillirt. Dieses Oel hat einen weniger lavendelartigen Geruch und zugleich etwas von Terpenthinöl, mit dem es aufserdem oft verfälscht wird. Es ist so wohlfeil, dafs es oft zu demselben Endzweck, wie Terpenthinöl, gebraucht wird.

Nach Proust's Angabe setzt sich aus dem Lavendelöl ein Stearopten in Krystallen ab, zumal wenn das Oel in unvollkommen verschlossenen Gefäfsen steht, das oft $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Oels betragen kann, und durch Auspressen in der Kälte und Sublimation gereinigt werden kann. Proust hielt es mit Campher für identisch, und die Bereitung des Camphers auf diese Weise für sehr vortheilhaft.

Wermuthöl, aus dem ganzen Kraut von Wermuth, *Artemisia Absynthium*. Es ist gelb oder bisweilen grün, hat den charakteristischen Geruch des Wermuths und einen ihm ähnlichen Geschmack. Wird in der Medicin gebraucht.

Muskatnufsöl, aus den Muskatnüssen und vorzüglich aus den Muskatblüthen, dem gelblichen, häutigen Ueberzug der Muskatnüsse. Dieses Oel ist farblos oder gelblich, etwas dickflüssig, und besitzt einen aromatischen, starken Muskatgeruch, einen brennenden Geschmack und

Digitized by Google

ist von 0,948 spec. Gewicht. Es besteht aus zwei Oelen, die durch Schütteln mit Wasser von einander getrennt werden können, indem das eine, welches das flüchtigste und aromatischte ist, obenauf schwimmt, und das andere schwerere, butterähnliche zu Boden sinkt. Bei der Wärme der Hand wird es flüssig.

Wenn Muskatnufsöl einige Zeit gestanden hat, setzt es ein Stearopten in Gestalt einer krystallinischen Kruste ab, welches John Myristicin genannt hat. Dieses Stearopten hat einen aromatischen Geruch und Muskatgeschmack. Zum Schmelzen bedarf es mehr, als $+100°$, fliefst dann wie ein Oel und verdampft bei stärkerer Hitze mit Hinterlassung eines Kohlenflecks. Bei der Destillation zersetzt es sich etwas, liefert zuerst ein wasserklares, und hernach ein gelbes Oel, so wie etwas Wasser, das aromatisch riecht und brennend schmeckt, und alkalisch reagirt, ohne Ammoniak zu enthalten. Es löst sich in 19 Th. kochenden Wassers auf, und beim Erkalten gesteht das Ganze zu einer schneeweifsen krystallinischen Masse, aus der sich das Wasser auspressen läfst. Beim langsamen Abdampfen dieses Wassers schiefst es daraus in farblosen, wasserklaren, langen und dünnen prismatischen Tafeln, mit zweiflächiger Zuspitzung, an. In Alkohol und in Aether ist es leicht auflöslich. Mit concentrirten Säuren ist es verbindbar und läfst sich daraus wieder durch Wasser ausziehen. Seine wäfsrige Auflösung fällt nicht die Salze von Baryterde, Blei, Eisen, Quecksilber oder Gold.

Das Muskatnufsöl wird in der Heilkunde angewendet.

Gewürznelkenöl, aus den Gewürznelken, den noch unentwickelten Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus*. Es ist farblos oder gelblich, hat einen starken Geruch nach Gewürznelken und einen brennenden Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,034. Es ist eines der am wenigsten flüchtigen Oele und schwer überzudestilliren. Mit der Zeit setzt es ein krystallinisches Stearopten ab. Man erhält wahrscheinlich dasselbe Stearopten, wenn man gröblich zerstofsene Gewürznelken eine Zeit lang mit

Digitized by Google

Alkohol kocht und diesen abfiltrirt. Es schiefst dann in kleinen, kugelförmig gruppirten, weifsen, glänzenden Krystallen an, die weder Geruch noch Geschmack haben. In Aether ist es auflöslich, unauflöslich in Alkali. Bei gelinder Hitze sublimirt es sich, wenigstens gröfstentheils, unverändert. Einige deutsche und französische Chemiker nennen es Caryophyllin. Das im Handel vorkommende Nelkenöl ist braun und von unerträglich brennendem Geschmack. Es ist ein verfälschtes Oel, indem das ächte mit einer Tinktur von Nelken versetzt ist, deren scharfes Harz auf diese Weise mit in's Oel kommt. Bisweilen wird es auch mit anderen Oelen verfälscht. Es wird in der Heilkunde und sehr häufig als Hausmittel beim Zahnweh angewendet.

Neroliöl, aus den frischen Pomeranzenblüthen, *Citrus Aurantium*, ist röthlichgelb, dünnflüssig, leichter als Wasser und von höchst angenehmem Geruch. Seine Auflösung in Wasser (*Aqua Aurantiorum*) wird in der Heilkunde gebraucht, und gewöhnlich durch Destillation der frischen oder eingesalzenen Blüthen mit Wasser gewonnen. Dieses Oel macht einen Hauptbestandtheil mehrerer Parfüms aus.

Pfefferöl, wird aus dem gewöhnlichen Pfeffer, *Piper nigrum*, und aus dem Jamaika-Pfeffer, den Beeren von *Myrtus pimenta*, erhalten. Frisch ist es wasserklar, wird aber nach und nach gelb, schwimmt auf Wasser, hat den Geruch, aber nicht den brennenden Geschmack des Pfeffers. Wird in der Medicin gebraucht.

Pfeffermünzöl, aus dem Kraut von *Mentha piperita*. Es ist gelblich und hat einen brennenden, campherartigen und weit schärferen Geschmack, als das Krausemünzöl. Sein spec. Gewicht ist 0,92. Bei —22° setzt es kleine haarförmige Krystalle ab, und nach längerem Aufbewahren ein Stearopten, welches Proust für identisch mit Campher hält. Nach Giese setzt sich dasselbe nur aus dem Oel ab, welches von der in der Blüthe gesammelten und getrockneten Pfeffermünze gewonnen ist, und nicht aus dem von der frischen, nicht getrockneten Pflanze

Digitized by Google

destillirten. Das Pfeffermünzöl und besonders seine gesättigte Auflösung in Wasser *(Aqua menth. piperit.)* werden viel in der Heilkunde gebraucht. Das Pfeffermünzwasser zeichnet sich durch das angenehme Gefühl von Kälte aus, welches dasselbe im Munde erregt.

Petersilienöl, aus der Petersilie, *Apium Petroselinum.* Es ist ein hellgelbes, im höchsten Grad nach Petersilie riechendes Oel. Es besteht aus zwei, durch Schütteln mit Wasser trennbaren Oelen. Sein Elaeopten schwimmt obenauf und ist dünnflüssig, sein Stearopten sinkt zu Boden, ist butterartig und in der Kälte krystallisirbar. Die gesättigte Auflösung des Petersilienöls *(Aqua petroselini)* wird in der Medicin gebraucht. Nach längerem Aufbewahren schiefst nicht selten das Stearopten des Oels in Krystallen an, die man Petersiliencampher genannt hat. In diesem Zustand schmilzt er erst bei $+30°$

Reinfarrenöl, aus Kraut und Blumen von *Tanacetum vulgare.* Je nach dem Boden, ist es gelb oder grün; letzteres kommt von trocknem, fettem Boden. Es hat den unangenehmen, durchdringenden Geruch des Reinfarrens, und einen scharfen und bitteren Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0,946. Wird in der Medicin gebraucht.

Rosenöl, durch Destillation der Blumenblätter von *Rosa centifolia* und *sempervirens.* Aus inländischen Rosen wird es in so geringer Menge gewonnen, dafs es nicht der Mühe lohnt. Wenn man mehrere Male dasselbe Wasser über neue Mengen von Rosen destillirt, die man gewöhnlich einsalzt, um sie in grofser Menge auf einmal zu haben, so bekommt man zuletzt etwas Oel, und beim Abkühlen des Wassers bis 0° setzt sich daraus noch mehr von butterähnlicher Beschaffenheit ab. Aber das so gewonnene Oel hat wegen der wiederholten Destillationen, wobei es jedes Mal durch Einfluss der Luft etwas verändert wird, einen weniger angenehmen Geruch, als die Rosen. In Ostindien soll das Rosenöl auf die Art bereitet werden, dafs die Saamen von einer Digitalisart, Gengeli genannt, welche viel fettes Oel enthalten, in stei-

Digitized by Google

nernen Krügen mit Rosenblättern aufgeschichtet und so einige Tage lang an einem kühlen Ort stehen gelassen werden, wobei das Oel im Saamen das Rosenöl absorbirt. Wird dasselbe Verfahren mit demselben Saamen mit neuen Quantitäten von Rosenblättern wiederholt, so schwellen die Saamen, sowohl durch den wäfsrigen Saft, als auch durch das flüchtige Oel der Rosen, zuletzt bedeutend auf, und dann werden sie ausgepreſst. Die ausgepreſste trübe Flüssigkeit muſs zum Klarwerden lange Zeit in gut verschlossenen Gefäſsen stehen gelassen werden. Die obere Oelschicht wird dann mittelst eines baumwollenen Dochts abgelassen, und ist nun ein mit Rosenöl gesättigtes fettes Oel, woraus sich das Rosenöl durch Destillation mit Wasser abscheiden läſst.

Das Rosenöl ist farblos, hat einen starken Rosengeruch, der indessen nur angenehm ist, so lange er schwach ist, sonst unangenehm ist, Kopfweh und Hitze verursacht; sein Geschmack ist mild und süſslich; es ist leichter als Wasser, und sein spec. Gewicht ist bei $+32°,5 = 0,832$, verglichen mit dem des Wassers bei $+15°$. Bei niedrigeren Wärmegraden gesteht es und wird butterartig, und schmilzt erst bei $+29°$ bis $30°$. Seine Tension bei $+14°,5$ entspricht einer 2 Millimeter hohen Quecksilbersäule. Es ist in Alkohol schwer auflöslich; 1000 Th. Alkohol von 0,806 spec. Gewicht nehmen bei $+14°$ nur $7\frac{1}{2}$ Th., und bei $+22°$ nicht mehr als 33 Th. Rosenöl auf. Dieses Oel besteht, wie schon erwähnt wurde, aus zweien. Es ist nur das Elaeopten, welches der flüchtigere und riechende Theil ist; man hat es aber noch nicht näher untersucht.

Das Stearopten des Rosenöls scheidet man eben so wie das des Anisöls ab. Es bildet krystallinische Blätter, schmilzt bei $+33°$ bis $34°$, und schieſst beim Erkalten in breiten, durchsichtigen, farblosen, blättrigen Krystallen an. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur hat es die Consistenz von Wachs; seine Tension beträgt kaum $\frac{1}{2}$ Millimeter Quecksilberhöhe bei $+14°,5$. In Alkohol ist es höchst schwer auflöslich, indem 1000 Theile von

Digitized by Google

0,806, und bei +14° nicht mehr als 2 Theile davon aufnehmen.

Das Rosenöl wird zum Parfümiren gebraucht. In den Apotheken wird eine Auflösung desselben in Wasser, unter dem Namen Rosenwasser, durch Destillation von 1 Th. frischen oder eingesalzenen Blättern von *Rosa centifolia* mit 4 Th. Wassers, wovon 2 Th. abdestillirt werden, bereitet. Das gesättigte Rosenwasser setzt bei langem Aufbewahren Stearopten in sechsseitigen, blättrigen Krystallen ab.

Rosenholzöl, aus dem Holze von *Convolvulus scoparius*. Es ist dünnflüssig, gelb, mit der Zeit roth werdend, riecht nach Rosen, und schmeckt bitter und gewürzhaft. Es wird zur Verfälschung des Rosenöls gebraucht, welches aber dadurch seine butterartige Consistenz verliert, woran sich die Verfälschung leicht zu erkennen giebt.

Rosmarinöl wird aus Rosmarin, *Rosmarinus officinalis*, gewonnen, und in der Pharmacie *Oleum Anthos* genannt. Es ist wasserklar, hat viel Aehnlichkeit mit Terpenthinöl und riecht wie Rosmarin. Das im Handel vorkommende hat 0,911 spec. Gewicht, aber mit Wasser umdestillirt, wird es 0,8886, und hat bei +16° eine Tension von $9\frac{1}{2}$ Millimeter Barometerhöhe. Es kocht bei +165°. Es läfst sich mit Alkohol von 0,83 in allen Verhältnissen vermischen, bedarf aber bei +18° 40 Th. Spiritus von 0,887 spec. Gewicht zur Auflösung. In unvollkommen verschlossenen Gefäfsen setzt es Stearopten ab, das man mit Campher für identisch hält, und das, nach Proust, bis $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des Oels betragen kann. Nach Bucholz giebt es, mit $\frac{1}{2}$ bis 1 Th. Kalihydrat digerirt und destillirt, Campher. — Es wird in der Medicin gebraucht und bisweilen mit Terpenthinöl verfälscht, was sich durch Beimischung von einem gleichen Volum wasserfreien Alkohols, der das Rosmarinöl auflöst und das Terpenthinöl ausscheidet, entdecken läfst.

Safranöl wird aus dem Stigma von *Crocus sativus*, dem gewöhnlichen Safran, erhalten. Es ist gelb,

Digitized by Google

leichtflüssig, sinkt in Wasser unter, riecht durchdringend nach Safran, schmeckt scharf und bitter. Mit der Zeit verwandelt es sich in eine weifse, krystallinische, auf Wasser schwimmende Masse. Eine gewisse Menge davon erhält man schon bei der anfänglichen Bereitung des Oels. Es äufsert narcotische Wirkungen.

Sassafrasöl, aus dem Wurzelholz von *Laurus Sassafras*. Es ist farblos, wird aber mit der Zeit gelb oder roth. Es hat einen eigenen, süfslichen, nicht unangenehmen Geruch und einen brennenden Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,094. Mit rauchender Salpetersäure entflammt es sich leichter, als die meisten anderen flüchtigen Oele.

Dieses Oel setzt beim Aufbewahren ein Stearopten in durchsichtigen, farblosen, geschoben vierseitigen oder unregelmäfsig sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung ab. Es riecht und schmeckt wie das flüssige Oel. Sein spec. Gewicht ist bei $+6° = 1{,}245$, aber in geschmolzenem Zustand bei $+12°{,}5 = 1{,}110$. Es schmilzt bei der Wärme der Hand und erstarrt bei $+7°{,}5$ zu einer krystallinischen Masse. Bei stärkerer Wärme verflüchtigt es sich ohne Rückstand. In Wasser ist es unbedeutend auflöslich, aber leicht auflöslich in wasserfreiem Alkohol, aus dem es nicht durch Wasser niedergeschlagen wird. Von Schwefelsäure wird es zersetzt. In concentrirter Salpetersäure löst es sich zu einer rothen, ölartigen Flüssigkeit auf, aus der bald ein zähes, braunes Harz niederfällt. Von Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure oder Kalilauge wird es selbst in der Wärme nicht aufgelöst. — Das Sassafrasöl wird in der Medicin gebraucht.

Sevenbaumöl, aus den Beeren des Sevenbaums, *Juniperus Sabina*. Es ist wasserklar, und hat den Geruch und Geschmack des Sevenbaums. Diese Pflanze giebt mehr Oel, als irgend eine andere. Man hält dieses Oel für eines der diuretischten, und wendet es in dieser Hinsicht in der Medicin an.

Thymianöl, aus dem Thymian, *Thymus Serpillum*. Es ist röthlichgelb, von angenehmem Geruch, und setzt

Digitized by Google

nach langem Aufbewahren ein krystallisirtes Stearopten ab. Es wird nur zum Parfümiren gebraucht.

Tonka-Stearopten, aus den sogenannten Tonkabohnen, *Dipterix odorata*, Wild. Dieses wohlriechende, feste, flüchtige Oel ist von Boullay und Boutron-Charlard untersucht und Coumarin*) genannt worden. Sie zogen es auf folgende Weise aus: Gröblich gepulverte Tonkabohnen wurden mit Aether macerirt, welcher ein fettes Oel und das Stearopten auszog, die nach dem Verdampfen des Aethers zurückblieben. Mit Alkohol von 0,84 behandelt, wurde das Stearopten mit Zurücklassung des fetten Oels aufgelöst. Nach dem freiwilligen Verdampfen des Alkohols blieben, durch fettes Oel noch etwas verunreinigte, Krystalle zurück, die durch Auflösen in einer geringen Menge Alkohols und Abdampfen desselben farblos erhalten wurden.

Das Tonka-Stearopten ist weifs, krystallisirt in glänzenden vierseitigen Nadeln oder kurzen vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung; es riecht aromatisch und angenehm, und hat einen reizenden und wärmenden Geschmack. Es ist ziemlich hart, im Bruche glatt und schwerer als Wasser. In der Wärme schmilzt es zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit und gesteht beim Erkalten krystallinisch. In Destillationsgefäfsen sublimirt es sich unverändert in Krystallen. In Wasser ist es wenig auflöslich, aber leicht auflöslich in Alkohol und Aether. Diese Auflösungen zeigen keine saure oder alkalische Reactionen. Es ist in fetten und flüchtigen Oelen auflöslich.

Durch dieses flüchtige Oel wird oft der Schnupftaback wohlriechend gemacht, indem man die zerbrochenen Bohnen in den Taback legt, welcher das Stearopten auszieht und dessen Geruch bekommt.

b)

*) Vom barbarisch-lateinischen Namen Coumarouna, in welchen Aublet Wildenow's Dipterix umgeändert hat.

Digitized by Google

b) Scharfe und blasenziehende Oele.

Die bis jetzt bekannte Anzahl dieser Oele ist sehr geringe. Sie zeichnen sich durch ihre Eigenschaft aus, die Haut zu entzünden und darauf Blasen zu ziehen, und unter ihren Bestandtheilen enthalten sie Schwefel. Nur folgende sind von einiger Merkwürdigkeit.

Meerrettigöl, aus dem Meerrettig, *Cochlearia Armoracia.* Es ist hellgelb, von der Consistenz des Zimmetöls, sinkt in Wasser unter, riecht unerträglich nach Meerrettig und macht die Augen thränen, ist sehr flüchtig, so dafs ein einziger Tropfen ein ganzes Zimmer mit Meerrettiggeruch erfüllt, schmeckt anfangs süfslich, entzündet aber dann Lippen und Zunge. Es ist in geringem Grade in Wasser auflöslich, welches seinen beifsenden Geruch und die Eigenschaft, die Haut zu entzünden annimmt. Die Auflösung reagirt weder alkalisch noch sauer, fällt aber essigsaures Bleioxyd mit brauner, und salpetersaures Silberoxyd mit schwarzer Farbe; der Niederschlag enthält das Metall mit Schwefel verbunden. Von Alkohol wird das Oel leicht aufgelöst. Bei langem Aufbewahren verwandelt es sich nach und nach gänzlich in nadelförmige, silberglänzende Krystalle, welche nach Meerrettig riechen und den Schlund entzünden. Gelinde erwärmt, schmelzen sie und riechen anfangs nach Meerrettig, dann nach Pfeffermünze und zuletzt nach Campher. Sie verflüchtigen sich ohne Rückstand, und sind in Alkohol schwer auflöslich. Das Meerrettigöl ist der wirksame Bestandtheil im Meerrettig, und beim Genusse von frischem Meerrettig die Ursache des Reizes in der Nase und des Thränens der Augen, so wie der blasenziehenden Eigenschaft des auf die Haut applicirten geriebenen Meerrettigs.

Flüchtiges Senföl, durch Destillation von zerquetschtem Senf mit Wasser. Es ist, nach Julia Fontenelle, citronengelb und von eben so durchdringendem und reizendem Geruch, wie kaustisches Ammoniak. Sein spec. Gewicht ist 1,0387. Wasser löst davon 2 Procent seines Gewichts auf, und diese Auflösung hat den Geruch

Digitized by Google

des Oels, den scharfen Geschmack des Senfs und einen ausgezeichneten Grad von Kausticität. In offner Luft verliert die Auflösung bald ihre Schärfe und setzt ein graues Schwefel und Oel enthaltendes Pulver ab. Dieses Oel ist in Alkohol leicht auflöslich. Es löst Schwefel und Phosphor auf, und verhält sich zu Säuren und Alkalien wie die flüchtigen Oele im Allgemeinen. Auf die Haut gebracht, zieht es mit erstaunlicher Schnelligkeit Blasen, und seine, vermittelst Compressen, auf die Haut applicirte Auflösung macht oft innerhalb 2 Minuten Blasen. Eine geringe Menge, z. B. $\frac{1}{6}$ Loth Senföl, zu 2 Quart frisch ausgepreſstem Traubensaft gemischt, verzögert seinen Uebergang in die Gährung, so daſs es sich mehrere Monate lang aufbewahren läſst. Anderen flüchtigen Oelen kommt diese Eigenschaft nicht zu.

Knoblauchöl, aus dem Kraut und der Zwiebel des Knoblauchs, *Allium sativum*. Es ist sehr flüchtig und geht mit den ersten Antheilen Wassers über, worin es untersinkt. Seine Farbe ist gelb, es hat einen durchdringenden Geruch, einen scharfen Geschmack, und erregt, auf die Haut gebracht, heftigen Schmerz. Es verbrennt mit vielem Ruſs und dem Geruch nach schweflichter Säure. Es soll frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat schwarz färben, nicht aber Wismuth- oder Bleioxyd. Es ist in Alkohol leicht auflöslich. Ein ähnliches schwefelhaltiges Oel erhält man auch durch Destillation des ausgepreſsten Saftes der Zwiebeln. Es ist farblos.

Löffelkrautöl, aus dem Löffelkraut, *Cochlearia officinalis*. Es ist gelb, hat einen flüchtigen, durchdringenden Geruch, der schon von weitem zu Thränen reizt, schmeckt scharf, ist schwerer als Wasser und leicht zu verflüchtigen. Es löst sich in Spiritus auf, womit es überdestillirt werden kann. Eine solche Auflösung wird in der Medicin unter dem Namen *Spiritus cochleariae* angewendet.

Digitized by Google

c) Blausäurehaltige, giftige Oele.

Mehrere flüchtige Oele zeichnen sich durch einen eigenen sogenannten Bittermandel-Geschmack und -Geruch aus, welcher, wie man weifs, von Blausäure herrührt. Hierdurch sind diese Oele sehr giftig. Die Blausäure ist darin mit sehr grofser Verwandtschaft gebunden, so dafs sie sich nicht durch Wasser ausziehen läfst, und die Auflösung dieser Oele in Alkohol mit Eisensalzen kein Berlinerblau giebt. Behandelt man aber diese Oele mit kaustischem Alkali oder Barytwasser, so zieht die Salzbase die Blausäure aus und das Oel wird frei, und hat nun seine Giftigkeit verloren. Ungeachtet der grofsen Neigung der Blausäure, sich zu zersetzen, erhält sie sich doch in diesen Oelen sehr gut; man hat zwar gefunden, dafs ihre Menge mit der Zeit abnimmt, ist aber das Oel vor dem Zutritt der Luft wohl verwahrt, so kann es, ohne bemerkenswerthen Verlust an Blausäure, mehrere Jahre lang aufbewahrt werden.

Bittermandelöl wird durch Destillation von bitteren Mandeln mit Wasser erhalten. Es ist goldgelb, schwerer als Wasser, hat einen durchdringenden, aber angenehmen Geruch nach Blausäure, und einen bitteren, brennenden Geschmack. In der Luft absorbirt es Sauerstoff, und es schiefsen darin eine Menge von Krystallen an, welche, nach Stange's Versuchen, Benzoësäure sind. Robiquet fand, dafs dieses Oel eigentlich aus einem Gemenge von zweien besteht, von denen das eine flüchtiger ist, Blausäure hält und giftig ist. Das andere weniger flüchtige ist nicht giftig, absorbirt Sauerstoff und verwandelt sich in Benzoësäure. Schrader erhielt aus 100 Th. frischem Bittermandelöl, in Spiritus aufgelöst und mit einer spirituösen Auflösung von Kalihydrat vermischt, woraus hernach das Oel durch Wasser ausgefällt wurde, eine Quantität Cyankaliums, die 22½ Th. Berlinerblau bildete. Aus einem 3 Jahr alten Oel erhielt er 17,6 Th. Berlinerblau. Das ausgeschiedene Oel hat noch in bedeutendem Grade seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack, giebt aber keine Blausäure mehr, und ist, nach

Digitized by Google

Vogel's Versuchen, noch giftig. Stange dagegen gibt an, dafs er, nach dem Schütteln des Oeles mit Barytwasser und Destilliren, ein flüchtiges Oel mit dem Geruch und Geschmack der bitteren Mandeln erhalten habe, welches, selbst in gröfseren Dosen Hunden und Katzen gegeben, keine Wirkung gezeigt, aber auch keine Spur von Blausäure mehr enthalten habe. Nach wenigen Minuten hatte es sich in einem flachen Gefäfse in Benzoësäure umgewandelt. — In sauerstoffgasfreiem Wasser ist das Bittermandelöl in sehr geringem Grade auflöslich, dem es seinen Geruch und Geschmack ertheilt. Das Wasser, welches bei der Destillation des Oels übergeht, schlägt beim Vermischen mit salpetersaurem Silberoxyd Cyansilber nieder, und bildet mit Quecksilberoxyd Cyanquecksilber. Wird das Oel, von wenigem Wasser bedeckt, aufbewahrt, so wird es dick und undurchsichtig; wird es aber unter einer gröfseren Menge Wassers aufbewahrt, so löst es sich auf und zersetzt sich allmählich unter Zurücklassung von bräunlichen Flocken, wahrscheinlich einer stickstoffhaltigen Kohle. Dieses Oel ist ein höchst gefährliches Gift.

Ganz ähnliche Oele, wie das Bittermandelöl, erhält man durch Destillation mit Wasser aus den Pfirsichblättern, *Amygdalus persica*, aus den Kirschlorbeerblättern, *Prunus Laurocerasus*, aus der Vogelkirschenrinde, *Prunus Padus*, aus den zerstofsenen Kernen der Kirschen und Vogelkirschen. Sie enthalten Blausäure, sind äufserst giftig, absorbiren Sauerstoff und erzeugen Benzoësäure. Aus dem flüchtigen Oel der Vogelkirschrinde erhielt Schrader, auf die angeführte Art, 19,2 Proc. Berlinerblau, und aus dem Kirschlorbeeröl 16 Proc. In der Medicin werden schwache Auflösungen dieser Oele in Wasser angewendet, die durch Destillation von bitteren Mandeln oder von Kirschlorbeerblättern mit Wasser gewonnen und *Aqua amygdalarum amar.* und *Aq. laurocerasi* genannt werden. Auch pflegt man mit sehr kleinen Quantitäten dieser Oele Liqueure und manche Speisen zu würzen, indem man ihnen dadurch einen gelinden Geschmack nach bitteren Mandeln ertheilt.

Digitized by Google

d) Campher.

Wenn ich den Campher als eine besondere Abtheilung der flüchtigen Oele betrachte, so rührt dieſs hauptsächlich davon her, daſs viele Chemiker ihn nicht zu diesen Oelen rechnen, und daſs er gewisse Eigenschaften besitzt, welche ihn von den flüchtigen Oelen im Allgemeinen unterscheiden, wie z. B. sein Verhalten zu den Säuren, vorzüglich zur Salpetersäure, seine medicinischen Wirkungen u. a.

Der Campher ist eigentlich ein Stearopten, welches ohne alle Einmischung von Elaeopten in verschiedenen Species von *Laurus*, vorzüglich *sumatrensis* und *Camphora*, so wie in dem Wurzelholz von *Laurus Cinnamomum* vorkommt. Diese Bäume wachsen auf Japan, Borneo und Sumatra, und in Japan wird der meiste Campher bereitet. Aus *Laurus sumatrensis* werden beim Spalten des Baumes aus dem Marke reine Krystallmassen von Campher erhalten. Dieser wird *Camphora di baros* genannt, und in Japan so hoch geschätzt, daſs er nicht in den allgemeinen Handel kommt. Der gewöhnliche kommt von *Laurus Camphora*, dessen Holz in Stücke zersägt, zerspalten und mit Wasser in einen kupfernen Kessel gebracht wird, über den man einen mit Reiſsstroh inwendig ausgefütterten konischen Helm von Holz stellt, in welchem sich der mit den Wasserdämpfen beim Kochen verflüchtigende Campher sublimirt und zwischen dem Stroh festsetzt. Herausgenommen, stellt er kleine, graue, krystallinische Körner dar, und kommt, in Tonnen verpackt, unter dem Namen roher Campher in den Handel. Durch Sublimation in Glasgefäſsen wird er hierauf gereinigt. Dieſs ist eine ganz schwierige Operation, denn wird das Gefäſs zu kalt gehalten, so bildet der Campher eine wollige, bald das ganze Gefäſs erfüllende Vegetation, und wird es zu heiſs gehalten, so schmilzt er und flieſst zurück. Man nimmt dazu sehr niedrige, groſse Glaskolben, in welche man den Campher, mit $\frac{1}{12}$ ungelöschtem Kalk wohl vermischt, einlegt. Zu Anfang der Sublimation hat

Digitized by Google

man den Kolben bis nahe zu der, mit einer Papierdüte versehenen, Mündung mit Sand bedeckt, und in dem Grade als die Operation weiter geht, entblöfst man das Glas, so dafs der condensirte Theil seinem Schmelzpunkt beständig nahe ist, und dadurch in einen festen Kuchen zusammengeht, der, wie der Salmiak, die Form des Gefäfses bekommt. Der Kolben wird nachher zersprengt und das Sublimat herausgenommen, das nun die Gestalt einer flachen Schaale hat. In dieser Gestalt kommt er, unter dem Namen gereinigter Campher, in den Handel.

Um diese Operation zu erleichtern, hat man den Vorschlag gemacht, den Campher aus einer Retorte zu destilliren, die so heifs gehalten wird, dafs das Destillat in flüssigem Zustand in eine, aus zwei lose auf einander gesetzten Halbkugeln bestehende Vorlage von Kupfer rinnt; der in der unteren angesammelte Campher wird nach beendigter Operation durch gelindes Erhitzen davon abgelöst.

Ob das Stearopten, welches sich aus den Oelen der zu den natürlichen Familien der Labiatae gehörenden Pflanzen, wie Lavendel, Thymian, Salvey, Majoran und Rosmarin, absetzt, wirklich mit dem Campher identisch sei, wie mehrere Chemiker, und vorzüglich Proust vermuthet haben, mufs einer künftigen Bestätigung oder Widerlegung überlassen bleiben.

Der gereinigte Campher bildet eine feste, weifse, durchscheinende Masse, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack. Sowohl bei der Condensation aus dem gasförmigen Zustand, als auch aus seiner langsam erkaltenden, gesättigten Auflösung in warmem Alkohol schiefst er in farblosen, durchsichtigen Octaëdern oder sechsseitigen Octaëdersegmenten an. Er nimmt vom Nagel Eindruck an, ist zähe und läfst sich ohne Zusatz von etwas Alkohol nicht zu Pulver reiben. Sein spec. Gewicht ist 0,985 bis 0,996. Durch den Einfluss der Luft und des Lichts wird er nicht verändert. Er schmilzt erst bei $+175^{\circ}$ zu einem wasserklaren Oel, und kommt bei $+204^{\circ}$ in's Kochen. Er sublimirt sich vollständig ohne die geringste

Digitized by Google

Zersetzung. Seine Tension bei +15°,5 entspricht 4 Millimeter Barometerhöhe. Wird er, mit dem 6fachen Gewichte Thon vermischt, destillirt, so wird er zersetzt und giebt ein goldgelbes aromatisches, einem Gemenge von Thymian und Rosmarin ähnlich riechendes Oel, und etwas säuerliches Wasser, das ein wenig von diesem Oel aufgelöst enthält. In der Retorte bleibt Kohle zurück. Werden Dämpfe von Campher durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, so wird er ebenfalls zersetzt und giebt ein flüchtiges Oel, welches unzersetzten Campher aufgelöst enthält, und ein brennbares Gas, wovon 100 Raumtheile 145,5 Th. Sauerstoffgas zum Verbrennen bedürfen, und 95,5 Th. Kohlensäuregas liefern; Kohle setzt sich aber dabei nicht ab. In offner Luft läfst er sich entzünden und brennt mit klarer, leuchtender und rauchender Flamme; selbst auf Wasser gelegt, fährt er zu brennen fort. Nähert man einem Stück Campher einen spiralförmig gewundenen, feinen Platindrath, so fährt dieser durch das Verbrennen der durch die Hitze verflüchtigten Campherdämpfe zu glühen fort, gerade so wie bei dem Alkohol in Davy's Nachtlampe. Legt man Platinschwamm auf ein Stück Campher, den man anzündet und wieder ausbläst, wenn das Platin glüht, so fährt das Glühen fort, das Platin schmilzt sich allmählich in den Campher ein, und die unverbrannten Dämpfe setzen sich rings herum in krystallinischen Gruppen an.

Der Campher ist in Wasser wenig auflöslich. Ein Th. Campher bedarf 1000 Th. Wassers zur Auflösung; aber die Auflösung hat den Geschmack und Geruch des Camphers. Durch einen Zusatz von Kali wird er aus dem Wasser niedergeschlagen, nicht aber von Natron oder Ammoniak. In Papin's Digestor mit Wasser gekocht, soll er eine gelbe Auflösung bilden, die beim Erkalten keinen Campher absetzt. Wahrscheinlich hat er dabei eine Veränderung erlitten. Werden kleine Campherstücke auf Wasser geworfen, so kommen sie in eine rotirende Bewegung, die eine Folge von der gemeinschaftlichen Verdunstung des Wassers und des Camphers ist, und

Digitized by Google

gänzlich verhindert wird, so wie die kleinste Spur von Oel auf die Wasserfläche kommt. Legt man kleine Campherstücke auf eine mit Wasser benetzte Tasse, so zieht sich das Wasser weit vom Campher zurück, und stellt man in eine Tasse, deren Boden einige Linien hoch mit Wasser bedeckt ist, einen Cylinder von Campher, so verdunstet der Campher in Berührung mit der Wasserfläche stärker, als an anderen Punkten, so dafs der Cylinder endlich etwas über der Wasserfläche durchschnitten wird. Der Campher löst sich leicht in Alkohol auf. 100 Th. Alkohol von 0,806 lösen 120 Th. Campher bei $+12°$ auf. Er wird daraus durch Wasser gefällt. Auch kann der Alkohol durch Destillation abgeschieden werden, wobei aber das Destillat nicht campherfrei wird. In Aether, in flüchtigen und in fetten Oelen ist er leicht auflöslich.

Er läfst sich mit Schwefel und mit Phosphor zusammenschmelzen und ist in Schwefelkohlenstoff auflöslich. Er verbindet sich mit Jod zu einer braunen, weichen, zerfliefslichen, sowohl in Wasser, als in Alkohol auflöslichen Masse. Wird sie in Terpenthinöl aufgelöst und Alkokol zugesetzt, so zieht dieser reinen Campher aus, und läfst die Verbindung von Terpenthinöl und Jod unaufgelöst zurück.

Mit den Säuren geht er eigene Verbindungen ein. Mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure verbinden sich 11 Th. Campher zu einer bräunlichen zähen Masse, welche sich in Alkohol auflöst, woraus aber Wasser den Campher dem gröfsten Theil nach unverändert ausscheidet. Wird die Verbindung erhitzt, so entwickelt sich schwefelichtsaures Gas, es destillirt ein nach Pfeffermünze und Campher riechendes Oel über, zuletzt kommt etwas Schwefelwasserstoff, und in der Retorte bleibt ein Gemenge von Kohle mit überschüssiger Säure und künstlichem Gerbstoff zurück. Ein Th. rauchende Salpetersäure löst 6 Th. Campher zu einer ölähnlichen Flüssigkeit auf, die sich durch Schütteln mit Wasser zersetzt und unveränderten Campher giebt. Ist die Säure nicht concentrirt genug, so bildet sich unter der ölähnlichen Verbindung eine Schicht

Digitized by Google

von wasserhaltigerer Säure. Der salpetersaure Campher ist leicht in Alkohol auflöslich. Metalle lösen sich schwierig darin auf, weil sie sich in dem Grade, als sich die Säure sättigt, mit Campher bekleiden. Wird Campher mit 8 Th. Scheidewasser destillirt, so wird die Säure zersetzt und der Campher in eine eigene Säure, die Camphersäure, umgewandelt, die ich später bei den Producten von der Zerstörung der Pflanzenstoffe durch Salpetersäure anführen werde. Der Campher absorbirt bei $+10^{\circ}$ und 0,726 Meter Barometerhöhe sein 144 faches Volum Chlorwasserstoffsäuregas, und verwandelt sich damit in ein klares, farbloses Liquidum, welches, so wie es in die Luft kommt, sehr schnell erstarrt, weil die Säure Feuchtigkeit anzieht, die den Campher niederschlägt. Ein Theil Campher wird von 2,6 Th. concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und daraus durch Wasser niedergeschlagen. Der durch Wasser aus einer der genannten Mineralsäuren niedergeschlagene Campher löst sich bei Zusatz von vielem Wasser wieder auf, was anzuzeigen scheint, dafs der Campher in verdünnten Säuren auflöslicher ist, als in reinem Wasser. Ein Th. concentrirte Essigsäure löst 2 Th. Campher auf, und bildet ein dickflüssiges Liquidum von scharfem Geschmack, welches brennbar ist, und nach dem Entzünden ohne Rückstand verbrennt.

Zu den Salzbasen hat der Campher eine sehr geringe Verwandtschaft. Er wird weder von kaustischen noch kohlensauren alkalischen Auflösungen aufgenommen, und er absorbirt kaum sein gleiches Volum Ammoniakgas.

Der Campher hat, als eines der vorzüglichsten äufseren und inneren Heilmittel, eine grofse Anwendung. Er wird theils in Substanz, und theils als Auflösung in Spiritus oder in einem fetten Oel angewendet.

Anhang zu den flüchtigen Oelen.

Als einen Anhang zu den flüchtigen Oelen will ich hier einige flüchtige Pflanzenstoffe beschreiben, welche in sofern mit Stearopten Aehnlichkeit haben, als sie flüch-

Digitized by Google

tige, meist krystallinische, und mit Wasser überdestillirbare Körper sind.

Asar erhält man, wenn die trockene Wurzel von *Asarum Europaeum* mit 8 Th. Wasser destillirt wird, bis dafs 3 Theile übergegangen sind. Es krystallisirt dabei theils im Retortenhalse, theils in der Vorlage, und theils beim Abkühlen des übergegangenen Destillats. Es ist zuerst von Görtz und später von Lassaigne und Feneulle beschrieben worden. Das Asar schiefst in durchsichtigen, perlmutterglänzenden, vierseitigen Tafeln an. Es riecht und schmeckt aromatisch, campherartig, schmilzt in kochendem Wasser und läfst sich in der warmen Hand wie Wachs kneten. Erhitzt, verflüchtigt es sich ohne Rückstand, unter Verbreitung stark zum Husten reizender Dämpfe. Es ist schwer auflöslich in Wasser, welches davon einen ekligen, scharfen und campherartigen Geschmack annimmt. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst, und von Wasser daraus niedergeschlagen. Salpetersäure verwandelt dasselbe in ein zähes Harz, wovon sich ein Theil in der Säure mit gelber Farbe auflöst. Innerlich genommen, erregt es Erbrechen.

Helen wird aus der Alantwurzel, *Inula Helenium*, erhalten. Es ist seit Lefebure und Geoffroy d. j. bekannt. Wird die Alantwurzel destillirt, so geht es mit dem Wasser als ein gelbliches, im Wasser untersinkendes Oel über, welches nachher erstarrt. Man erhält es auch krystallisirt aus einer in der Wärme concentrirten Auflösung der Alantwurzel in Spiritus. Durch Umdestilliren mit wenig Wasser wird es gereinigt. Es bildet prismatische, farblose Krystalle und bisweilen Würfel, wenn es auf dem nassen Wege, und talkartige Blättchen, wenn es bei der Sublimation anschiefst. Es ist weich und läfst sich mit dem Messer schneiden, schwerer als Wasser, und hat den Geruch und Geschmack der Alantwurzel. Bei $+42°$ schmilzt es zu einem Oel; es ist ohne Rückstand sublimirbar. Sowohl in kaltem als in kochendheifsem Wasser ist es schwer auflöslich. Auch wird es von kaltem Alkohol nur schwer aufgelöst, leicht aber von hei-

Digitized by Google

sem, aus dem es beim Erkalten anschiefst. Die Auflösung wird von Wasser gefällt. In Aether und in Terpenthinöl ist es leicht auflöslich. Von Salpetersäure wird es in Harz verwandelt, das unreine wird dabei grünlich.

Betul findet sich in der Oberhaut der Birkenrinde (*Betula alba*). Es wurde von Lowitz entdeckt. Es kommt in wolligen Vegetationen hervor, wenn Birkenrinde langsam bis zum Braunwerden erhitzt wird, und ist so voluminös, dafs 8 bis 10 Gran den Raum von einem Pfund Wasser einnehmen. Auf glühenden Kohlen verdampft es mit angenehmem Geruch, aber bei der Destillation zersetzt es sich grofsentheils. In der Lichtflamme brennt es mit weifser Flamme. In Wasser ist es unauflöslich, auflöslich aber in 120 Th. kalten und 80 Th. kochendheifsen Alkohols. Beim Erkalten setzt es sich in feinen Haaren ab. Von Aether und von fetten und flüchtigen Oelen wird es aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe auf, und die Auflösung gesteht im Wasser und wird weifs. Weder kaustische noch kohlensaure Alkalien lösen dasselbe auf.

Nicotian erhält man durch Destillation der frischen Tabacksblätter, *Nicotiana Tabacum*. Es ist von Hermbstädt beschrieben worden. Das mit Tabacksblättern destillirte Wasser ist, wenn es viel Nicotian enthält, unklar und milchicht. Da das Nicotian flüchtig ist, so concentrirt man die Auflösung auf die Weise, dafs man das destillirte Wasser mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch das Nicotian ausgefällt wird; man scheidet den Niederschlag ab und zersetzt ihn mit verdünnter Schwefelsäure. Beim freiwilligen Abdampfen setzt die Auflösung weifse, blättrige Krystalle ab. Das Nicotian riecht nach Tabacksrauch; beim Verdunsten seiner Auflösung riecht das ganze Zimmer nach Taback. Es schmeckt auch wie Tabacksrauch und erregt Niesen, wenn man nahe daran riecht. Es reagirt weder sauer noch alkalisch. In der Wärme schmilzt es und verflüchtigt sich allmählich. Beim Erkalten erstarrt es. In Wasser ist es schwer auflöslich, und seine Auflösung wird sowohl von neutralem essig-

Digitized by Google

sauren Bleioxyd, als von salpetersaurem Quecksilberoxydul niedergeschlagen. Auch von Galläpfelinfusion wird sie gefällt. Von Alkohol wird das Nicotian aufgelöst, aber von Wasser daraus nicht niedergeschlagen.

Vauquelin's Versuche darüber stimmen nicht völlig mit denen von Hermbstädt überein. Er destillirte eine Infusion von Tabacksblättern, und fand, dafs das Destillat erst nach dem Vermischen mit Kalkhydrat einen durchdringenden Tabacksgeruch bekam, welchen er durch erneuerte Destillation des mit Kalk vermischten Destillates concentrirte. Als der ausgepreſste Saft von frischen Tabacksblättern zum Extract abgedampft, und dieses hierauf mit Alkohol von 0,82 behandelt wurde, so zog dieser den wirksamen Theil des Tabacks, mit Essigsäure und Aepfelsäure verbunden, aus; nach dessen genauer Neutralisation mit Kali und Destilliren der Flüssigkeit, wurde eine farblose, sehr scharfe Flüssigkeit erhalten. Aber in dem Rückstand war noch von dem scharfen Stoff enthalten.

Vauquelin kochte den frischen Saft von Tabacksblättern auf, seihte ihn von dem dabei geronnenen Eiweifs ab, fällte mit Bleiessig (wodurch Hermbstädt's Nicotian hätte abgeschieden werden müssen) und befreite die filtrirte Flüssigkeit vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoffgas. Aus der zum Extract abgedampften Flüssigkeit erhielt er mit Alkohol eine Auflösung, die beim Abdampfen ein braunes, dickes, beim Erhitzen unerträglich nach Taback riechendes Oel absetzte.

Da der Taback so allgemein gebraucht wird, so lohnte es wohl der Mühe, mit gröfserer Sicherheit seine Bestandtheile, so wie die seines Rauches zu kennen. Es ist wahrscheinlich, dafs dieser Rauch seine Eigenschaften dem mit den Verbrennungs-Producten verdampfenden Nicotian verdankt.

Anemon wird erhalten, wenn ein Theil frisches Kraut von *Anemone Pulsatilla, pratensis* oder *nemorosa* mit 2½ Th. Wassers destillirt wird, bis dafs 1 Theil übergegangen ist. Von diesem Destillate wird wiederum ½

Digitized by Google

abdestillirt, und dieses setzt dann, nachdem es einige Wochen in einem Keller gestanden hat, Anemon in Krystallen ab. Es ist von Vauquelin und von Heyer beschrieben worden.

Es schiefst in langen Blättern oder in sechsseitigen Nadeln an, ist schwerer als Wasser, leicht pulverisirbar, bei gewöhnlicher Lufttemperatur wenig flüchtig, verdampft aber auf einem heifsen Blech in scharfen Dämpfen und ohne Rückstand. In Destillationsgefäfsen destillirt es als ein Oel flüssig über, das nachher gesteht. Ein wenig wird zersetzt. Der Dampf riecht schmerzhaft stechend und macht Thränen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es geruchlos. In festem Zustand hat es kaum Geschmack, in geschmolzenem ist es kaustisch und bewirkt auf der Zunge mehrere Tage anhaltende Gefühllosigkeit. In kaltem Wasser ist es schwer auflöslich, leichter in kochendem, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Auf gleiche Weise verhält es sich zu Alkohol. In erhitzten fetten und flüchtigen Oelen ist es auflöslich. Es wird sowohl von starken Säuren, als auch von kaustischen und kohlensauren Alkalien zersetzt.

Das Anemon äufsert giftige Wirkungen, und reizt und entzündet die Haut. In aufgelöster Gestalt wird es in der Medicin unter dem Namen von *Aqua Ranunculi albi* gebraucht; man erhält es, indem man 4 Th. *Anemone nemorosa* mit Wasser destillirt, bis dafs 6 Th. übergegangen sind. Es entzündet die Haut gelinde und kann so zur Vertreibung der Sommerflecken wirksam sein.

Ein ähnliches scharfes und reizendes Destillat liefern noch mehrere andere Pflanzen bei der Destillation mit Wasser, z. B. mehrere Arten von *Ranunculus*, wie *acris*, *Flammula*, *Lingua* und *sceleratus*, mehrere Species von *Clematis*, zumal *Flammula*, Species von *Rhus*, *Scilla maritima*, *Arum maculatum*, *Polygonum Hydropiper*. — Sie kommen darin mit einander überein, dafs der scharfe Stoff äufserst flüchtig ist und gänzlich verschwindet, wenn die Pflanze getrocknet wird oder das Destillat der frischen Pflanze in offner Luft steht, oder wenn die Destillation nicht in lutirten Gefäfsen vorgenommen wird. Fette Oele

Digitized by Google

ziehen den scharfen Stoff aus dem Wasser aus. Derselbe entzündet die Haut, reizt zum Niesen, macht Thränen und wirkt, innerlich genommen, giftig. Ob er mit Anemon, oder eher mit den blasenziehenden flüchtigen Oelen verwandt sei, muſs künftigen Erfahrungen überlassen bleiben.

Harze.

Die Harze kommen in allen Pflanzen und allen Pflanzentheilen vor, und gehören zu den allgemeinsten näheren Bestandtheilen des Pflanzenreichs. Ihre Anzahl geht daher fast in's Unendliche. Diejenigen Harze, welche eigentlich eine besondere Beschreibung verdienen, sind daher nur solche, welche in der Natur in so bedeutender Menge vorkommen, daſs sie zum Gebrauche aufgesammelt werden, oder solche, deren Anwendbarkeit die Veranlassung ist, daſs man sie aus den Pflanzen, worin sie enthalten sind, auszieht.

Es giebt hauptsächlich zwei Arten, wie die Harze gewonnen werden, nämlich durch freiwilliges Ausflieſsen oder durch Ausziehen mit Alkohol. Im ersteren Falle kommen sie von Bäumen, seltner von Sträuchern, und das Harz flieſst entweder durch zufällig vorhandene Oeffnungen oder durch Einschnitte aus, die man zu diesem Endzweck durch die Rinde bis in das Holz macht. Die Pflanzen, wenigstens die gröſseren, bilden nicht bloſs Harz, sondern gewöhnlich ein Gemenge von Harz und flüchtigem Oel, welches während des Sommers durch die Sonnenwärme hinreichend flüssig wird, um aus diesen Oeffnungen hervorsiekern zu können, wo es dann allmählich erhärtet, indem das flüchtige Oel theils abdunstet, theils sich in Harz verwandelt. Die so erhaltenen Harze werden endlich noch, wenn es irgend ein Endzweck erfordert, durch Kochen mit Wasser von flüchtigem Oel befreit.

Flieſsen dagegen die Harze nicht von selbst aus, so digerirt man den harzigen Pflanzenstoff mit Alkohol, wel-

Digitized by Google

cher Harz nebst anderen Stoffen aufnimmt. Die Auflösung wird mit etwas Wasser versetzt, wodurch sich das Harz niederschlägt, und der Alkohol abdestillirt, wobei das Harz in geschmolzenem oder zusammengebackenem Zustand, und vermischt mit der Auflösung der übrigen Stoffe, in dem zugesetzten Wasser zurückbleibt.

Auf diese Art erhält man gewöhnlich Gemenge von mehreren Harzen, gleich wie es bei den Oelen der Fall ist, und man hat keine bestimmte Probe, welche zu erkennen giebt, dafs ein Harz rein oder frei von allen anderen Stoffen sei. Gewöhnlich ist es der Fall, dafs bei der Prüfung der Harze mit verschiedenen Auflösungsmitteln eines derselben eine Portion unaufgelöst läfst; so löst sich z. B. Colophon vollkommen in Alkohol auf, während Steinöl eine Portion davon unaufgelöst läfst, woraus man vermuthen kann, dafs dieses Harz ein Gemenge von zweien sei, von denen das eine in Steinöl auflöslich, das andere unauflöslich wäre. Aufserdem können diese Harze mit anderen Stoffen vermischt sein, die keine Harze, aber innig mit jenen verbunden sind, oder mit denselben gleiche Auflöslichkeit in Alkohol und Unauflöslichkeit in Wasser haben. Neuerlich hat z. B. Bonastre gezeigt, dafs einige Harze, vorzüglich Anime und Elemi, vermittelst kalten Alkohols in zwei zerlegt werden können, von denen sich das eine in kaltem Alkohol auflöst, und das andere, welches dann von kochendem Alkohol aufgelöst wird, krystallisirt erhalten werden kann, weshalb er ihm den übel gewählten Namen *Sousresine* (Halbharz) gab. Baup hat dieselbe Beobachtung bei Harz von verschiedenen Pinusarten gemacht. Es ist daher wahrscheinlich, dafs viele der von uns gegenwärtig für homogen gehaltenen Harze in Zukunft in mehrere zerlegt werden können.

Die generischen Kennzeichen von Harz sind seine Auflöslichkeit in Alkohol, seine Unauflöslichkeit in Wasser, und seine Schmelzbarkeit in der Wärme, wobei es nicht anders, als unter gleichzeitiger Zersetzung, zu verflüchtigen ist.

Die Harze krystallisiren nicht. Sie sind, wie Gummi,

Digitized by Google

ohne bestimmte Gestalt, meistens durchsichtig, selten ohne farblos und von verschiedener Farbe. Die meisten sind gelb oder braun, andere roth, und noch andere grün. Sie sind ohne Geschmack und Geruch, und wenn sie riechen oder schmecken, so ist es gewöhnlich eine Folge von fremden Einmengungen. Ihr spec. Gewicht variirt zwischen 0,92 und 1,2. Ihre Consistenz ist verschieden. Die meisten sind hart, mit glasigem Bruch und in der Kälte leicht pulverisirbar. Andere sind weich, was wohl meistens von fremder Einmischung herrührt. Die harten Harze sind Nichtleiter der Elektricität und nehmen durch Reiben negative Elektricität an. In der Wärme schmelzen sie mehr oder weniger leicht zu einem dickflüssigen Liquidum; von brennenden Körpern lassen sie sich entzünden, und brennen mit klarer, leuchtender Flamme und rufsendem Rauch. Bei der trockenen Destillation geben sie Kohlensäuregas und brennbare Gase, brenzliches Oel, gewöhnlich von weniger unangenehmem Geruch, als das von anderen Stoffen, etwas saures Wasser und eine geringe Quantität glänzender Kohle.

Sie sind unauflöslich in Wasser. Dagegen lösen sie sich sowohl in kaltem als warmem Alkohol auf, wiewohl ihre Auflöslichkeit darin sehr verschieden ist. Diese Auflösung röthet Lackmus, aber nicht den Veilchensyrup; von Wasser wird sie zu einem milchichten Gemische gefällt, in dem sich das Harz allmählich sammelt. Es ist dann wasserhaltig, weich und gewöhnlich knetbar, was durch Wegtrocknen des Wassers vergeht. Sie lösen sich auch in Aether und flüchtigen Oelen auf, und lassen sich mit den fetten zusammenschmelzen. Auch mit Schwefel, und in einem gewissen Grade mit Phosphor, lassen sie sich zusammenschmelzen. Pulver von gefärbtem Harz wird nicht selten von Chlorwasser gebleicht. Ob dabei Chlor aufgenommen werde, ist nicht ausgemittelt. Von Schwefelkohlenstoff werden sie leicht aufgelöst.

Zu Säuren haben sie geringe Verwandtschaft. Die concentrirten Mineralsäuren verändern in der Wärme ihre Zu-

Digitized by Google

Zusammensetzung. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Zersetzung auf; die Auflösung wird von Wasser gefällt; aber beim Erhitzen entwickelt sich schweflichtsaures Gas, und es bleibt eine kohlige, mit etwas künstlichem Gerbstoff gemengte Masse zurück. Salpetersäure löst dieselben mit Hülfe der Wärme unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas und Zersetzung derselben auf, und erzeugt damit, je nach ungleich lange fortgesetzter Einwirkung, verschiedene Producte. Anfangs wird die Auflösung sowohl von Wasser als von Alkali gefällt, nachher erhält man, nach dem Verdampfen der Säure, eine dunkelgelbe, zähe, sowohl in Alkohol als in Wasser auflösliche Substanz, dann bildet sich ein pulverförmiger, bitterer, harzähnlicher Stoff, und zuletzt künstlicher Gerbstoff; bisweilen erzeugt sich auch Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst ungefähr ein Procent Harz auf; auch lösen sich einige Harze in geringer Menge in Essigsäure auf. Diese Auflösungen werden durch Verdünnen mit Wasser gefällt.

Mit den Salzbasen dagegen vereinigen sich die Harze in Folge einer bestimmten Affinität zu salzähnlichen Verbindungen, von welchen die mit alkalischer Basis in Wasser auflöslich sind. Man hat diese Verbindungen schon lange gekannt, und ihre Entstehung als eine Art von Seifenbildung betrachtet; aber Unverdorben hat neuerlich wieder die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, und gezeigt, dafs dabei das Harz nicht zersetzt werde, sondern als Ganzes die Rolle einer schwachen Säure spiele. Wird Harz im Ueberschufs mit einer sehr concentrirten Auflösung von Natron- oder Kalihydrat digerirt, so löst es sich auf, und wird die Auflösung dann verdünnt und filtrirt, so erhält man eine völlig gesättigte Verbindung, nachdem ein von dem concentrirten Hydrat aufgelöster Ueberschufs ausgefällt worden ist. Dagegen glückt es selten, vermittelst einer verdünnten Kalilauge die Auflösung neutral zu bekommen. Gepulvertes Harz, über Quecksilber in Ammoniakgas gelassen, absorbirt das Gas, bis dafs sich eine neutrale Verbindung gebildet hat,

Digitized by Google

die dann theils in Wasser auflöslich, theils darin unauflöslich ist. Die Hydrate der alkalischen Erden verbinden sich ebenfalls mit den Harzen zu salzartigen, in Wasser mehrentheils schwerlöslichen, Verbindungen, und die eigentlichen Erden und Metalloxyde geben, vermittelst sogenannter doppelter Zersetzung, in Wasser unauflösliche, aber meist in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen auflösliche Salze. Einige Metallsalze, wie z. B. essigsaures Bleioxyd und Zinnchlorid, in Alkohol aufgelöst und mit einer Harzauflösung in Alkohol vermischt, schlagen Verbindungen des Harzes mit dem Metalloxyde nieder. Alle diese Salze werden auf nassem Wege von stärkeren Säuren zersetzt, indem diese die Base aufnehmen und das Harz abscheiden. Wird es aus der Auflösung des Kalisalzes gefällt, so erhält man eine weiſse, bisweilen pulverförmige Masse, die nach dem Auswaschen und Trocknen bei $+100°$ eine chemische Verbindung von Harz mit Wasser ist, welches darin die Stelle der ausgeschiedenen Base einnimmt und so eine wasserhaltige Säure vorstellt. Durch Schmelzen in der Wärme wird das Wasser ausgetrieben und das Harz mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder erhalten.

Mit Salzen kennt man noch keine bestimmten Verbindungen. Gepulverte Harze werden von neutralen kohlensauren und borsauren Alkalien aufgelöst, aber dieſs gründet sich bei ersteren auf die Bildung eines Harzsalzes mit alkalischer Basis, indem sich das Alkali in zweifach kohlensaures Salz umwandelt; welches letztere dann durch Kochen zersetzt wird, weshalb sich in einer concentrirten Flüssigkeit mehr Harz auflöst, als die Hälfte der Base sättigt. Gewöhnlich ist die Verbindung des Harzes mit Alkali in Wasser, welches kohlensaures Alkali enthält, unauflöslich; daher kommt es, daſs sich oft beim Kochen das Harz nicht auflöst, aber es entsteht eine unauflösliche Verbindung mit Alkali, die sich dann in reinem Wasser auflöst. Die borsauren Salze lösen so lange Harz auf, bis daſs sich zweifach borsaures Salz gebildet hat. Ob dieſs durch die Entstehung eines wirklichen Doppelsalzes mit Säuren bedingt wird, ist nicht entschieden.

Digitized by Google

Die elementare Zusammensetzung der Harze ist wenig untersucht. Versuche darüber sind von Gay-Lussac und Thénard, de Saussure, Göbel, Ure, Thomson und Trommsdorff angestellt; nur die von den drei zuerst genannten halte ich aber für so genau, dafs sie hier aufgenommen zu werden verdienen. Gay-Lussac und Thénard haben Colophon und Copal analysirt, und de Saussure hat ersteres, aber nur den Theil davon analysirt, welcher sich in rectificirtem Steinöl auflöst und bei dessen Verdunstung in offner Luft zurückbleibt.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	
Colophon	75,944	10,719	13,337	G. L. u. Th.
Dass. d. Steinöl gereinigt	77,402	9,551	13,047	de Sauss.
Copal	76,811	12,583	10,506	G. L. u. Th.

Die Harze werden mannichfaltig angewendet. Mehrere derselben werden in der Heilkunde gebraucht. Die Auflösung von einigen in Alkohol wird zu Firnissen angewendet, oder sie werden den Firnissen aus trocknenden Oelen zugemischt u. s. w.

Es wäre zwecklos, hier alle Harze beschreiben zu wollen, die bei Analysen von Pflanzenstoffen gefunden und mehr oder weniger ausführlich beschrieben worden sind; ich werde daher nur solche anführen, die wegen ihrer Anwendung bemerkenswerth sind. Diese zerfallen in zwei natürliche Abtheilungen: 1) solche, welche noch einen Antheil flüchtiges Oel zurückhalten, deshalb weich oder flüssig sind, und die wir aus diesem Grunde natürliche Balsame *) nennen, und 2) harte Harze.

1. Flüssige Harze oder natürliche Balsame.

Copaivabalsam wird durch Einschnitte von einem in Brasilien und auf den Antillen wachsenden Baum, *Co-*

*) Sie müssen nicht verwechselt werden mit dem, was die französischen Pharmaceuten so nennen, welche hierunter Harze verstehen, die Benzoësäure enthalten, sie mögen hart oder flüssig sein. Sie rechnen daher Benzoë zu den Balsamen, nicht aber Terpenthin.

Digitized by Google

paifera officinalis, gewonnen. Der brasilianische ist besser, wohlriechender und von hellerer Farbe. Der Copaivabalsam hat eine blafsgelbe Farbe, ist durchsichtig, ungefähr von der Flüssigkeit eines fetten Oeles, die sich aber durch längeres Aufbewahren vermindert, so dafs er zuletzt honigdick wird. Er hat einen eigenen, nicht unangenehmen, aromatischen Geruch und einen scharfen bitteren, anhaltenden Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0,95. Alter Copaivabalsam gesteht zuletzt ohne zu erhärten, und verliert dabei seinen Geruch. Der frische Balsam ist in wasserhaltigem Spiritus schwer auflöslich, leicht auflöslich in wasserfreiem Alkohol. Er besteht aus einem flüchtigen Oel und einem Harz. *a)* Das Oel ist darin in veränderlichen Mengen enthalten; zu Anfang beträgt es ungefähr die Hälfte, aber in dem im europäischen Handel vorkommenden Balsam nur 0,4 und darunter vom Gewicht des Balsams. Dieses Oel erhält man durch Destillation des Balsams mit Wasser. Es ist wasserklar, dünnflüssig, hat Geruch und Geschmack des Balsams, von 0,9 spec. Gewicht, und bedarf 8 Th. Alkohol (mit kohlensaurem Kali concentrirten Spiritus) zur Auflösung. Es hängt dem Harze mit so grofser Verwandtschaft an, dafs es ohne Wasser vom Balsam nicht abdestillirt werden kann. Bei +126° giebt dieser Spuren von Wasser und flüchtigem Oel, und erst bei +212° fängt er an zu kochen, wird aber dann zersetzt und giebt brenzliches Oel und brennbare Gase. *b)* Das Harz, welches bei der Destillation mit Wasser zurückbleibt, ist graugelb und spröde, erweicht aber zwischen den Zähnen, und schmilzt in der Wärme zu einer braungelben, durchsichtigen, noch schwach nach Copaivabalsam riechenden Masse.

Der Copaivabalsam hat in der Medicin eine ganz bedeutende Anwendung und wird nicht selten verfälscht. Man versetzte ihn ehemals mit irgend einem fetten Oel, was man durch Behandlung mit Alkohol, welcher das fette Oel ungelöst läfst, leicht entdecken kann. Nachher verfälschte man ihn mit Ricinusöl, welches sich eben so gut wie der Balsam in Alkohol auflöst. Um dieſs zu ent-

Digitized by Google

decken, hat man folgende Methoden: *a)* Man schüttelt den Balsam mit einer Auflösung von kaustischem Natron, wobei die Flüssigkeit milchicht wird; war aber der Balsam rein, so scheidet er sich nach einigen Stunden unverändert ab, und es bleibt eine unklare Flüssigkeit darunter. War er mit Ricinusöl verfälscht, so bildet sich hierbei eine homogene, mehr oder weniger zusammenhängende oder erstarrte seifenartige Masse. *b)* Der Balsam wird in einem offenen Gefäfs 5 bis 6 Stunden lang in Wasser gekocht. Ist dann der zurückbleibende Theil dem Colophon ähnlich und läfst sich in der Kälte mit glasigem Bruch zerbrechen, so ist der Balsam rein, bleibt er weich, so war er mit fettem Oel versetzt. *c)* Man tropft auf ein Uhrglas 3 Tropfen Copaivabalsam und daneben einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Im Berührungspunkte wird die Masse gelb, und nach dem Umrühren mit einer Glasröhre safrangelb. Ist der Balsam mit Ricinusöl vermischt, so wird er erst gelb, verliert aber dann die Farbe und sieht wie klarer, weifser Honig aus. Bei längerem Stehen schwärzt sich die Masse in beiden Fällen. *d)* Man vermischt 3 Volumtheile Copaivabalsam mit 1 Th. concentrirtem kaustischen Ammoniak in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre und schüttelt um. Der reine Balsam löst sich klar auf, der ölhaltige bildet ein milchweifses Liniment. *e)* Man reibt Copaivabalsam mit ein wenig Magnesia alba zusammen, die sich darin allmählich zu einer klaren Flüssigkeit auflöst, aus der Säuren die Magnesia mit Aufbrausen ausziehen. Der mit Oel verfälschte Balsam bleibt beständig unklar. — Bisweilen wird der Copaivabalsam mit Terpenthin vermischt. Dieſs ist schwerer zu entdecken; er ist aber dann consistenter und riecht beim Erhitzen, z. B. auf einem heifsen Eisen, nach Terpenthinöl.

Meccabalsam (*Balsamum gileadense, Opobalsamum*), aus *Amyris Gileadensis* in Arabien, theils durch Einschnitte, theils durch Auskochen. Der auf erstere Art gewonnene steht bei den Türken in so hohem Werth, dafs er fast nur als Geschenk des türkischen Kaisers an Höfe

Digitized by Google

nach Europa kommt. Er ist hellgelb, dünnflüssig und hat einen angenehmen, zwischen dem von Salvey und Citronen stehenden Geruch. Der durch Auskochen erhaltene ist dickflüssiger als Copaivabalsam, aber dünnflüssiger als Terpenthin. In der Hand gerieben, wird er weifs und seifenartig, und in Wasser getropft, breitet er sich auf die Oberfläche des Wassers aus, und kann vermittelst einer Feder leicht davon abgeschäumt werden. Diese beiden Umstände hält man für Proben des echten Meccabalsams. — In Spiritus ist er, selbst bei Anwendung von Wärme, nicht vollständig auflöslich, sondern es bleibt eine durchsichtige, harzartige, wohlriechende Substanz zurück. Von dieser löst erwärmter Alkohol von 0,815 $\frac{7}{8}$ auf, mit Hinterlassung einer flockigen Materie, die sich in der Wärme in Fäden ziehen läfst. Die warme Auflösung trübt sich beim Erkalten und setzt beim freiwilligen Abdampfen eine durchsichtige, terpenthinartige Masse mit einigen weifsen Flocken ab. Der Meccabalsam wurde ehemals in der Heilkunde benutzt. Bei den Türken steht er als innerliches stärkendes Heilmittel in grofsem Ansehen.

Perubalsam, aus *Myroxylon peruiferum* auf Terra firma in Südamerika. Ein Theil wird durch freiwilliges Ausfliefsen nach gemachten Einschnitten gewonnen. Er ist farblos, in's Gelbe ziehend, riecht angenehm wie Storax und Benzoë, und hat einen scharfen Geschmack. Er enthält, aufser Harz und flüchtigem Oel, auch Benzoësäure. Von Alkohol wird er vollkommen aufgelöst, aber Aether läfst eine weifse Substanz ungelöst. In der Luft färbt er sich allmählich, wird rothbraun und erhärtet, so dafs er sich pulvern läfst, behält aber noch viel von seinem Geruch. In diesem Zustand kommt er, wiewohl selten, in Kürbisschaalen im Handel vor, und enthält dann 88 Proc. Harz, 12 Proc. Benzoësäure und eine Spur von flüchtigem Oel.

Ein anderer Theil wird durch Auskochen der Zweige und der Rinde des Baumes gewonnen. Dieser kommt allgemein im Handel unter dem Namen *Balsamum peru-*

Digitized by Google

vianum nigrum vor. Er ist dunkelbraun, durchscheinend, von der Consistenz des Honigs, riecht vanilleartig und hat 1,15 spec. Gewicht. Er erhärtet nicht in der Luft, wie der vorhergehende. In einem Destillationsgefäfse erhitzt, kommt er bei +287° in's Kochen, wobei sich zuerst ein Theil seines Oels entwickelt, dann aber fängt er bald sich zu zersetzen an, die Temperatur steigt allmählich über +325°, und der Balsam zersetzt sich gänzlich. An das damit digerirte Wasser giebt er Benzoësäure ab. In wasserfreiem Alkohol löst er sich in allen Verhältnissen auf, aber von Alkohol von 0,833 bedarf er 5 Th., und die Auflösung wird nicht klar. Aether läfst eine bräunliche, schmierige Masse unaufgelöst zurück, während er das flüchtige Oel, die Benzoësäure und einen Theil des Harzes aufnimmt. Von Terpenthinöl werden mit Hülfe der Wärme 0,51 vom Balsam aufgelöst; die Auflösung ist braun. Das Unaufgelöste theilt sich in zwei Schichten, von welchen die eine als ein syrupdickes Liquidum obenauf schwimmt, und die andere als eine Art körniger und schwarzbrauner Masse zu Boden liegen bleibt. Mandelöl löst die Hälfte vom Gewicht des Balsams auf, ohne seine Farbe zu verändern oder Geruch anzunehmen. Der unaufgelöste Theil ist eine dunkelbraune, schmierige Substanz.

Schwefelsäure vermischt sich in der Kälte damit zu einem rothbraunen, dicken Magma. Salpetersäure zersetzt ihn mit Entwickelung von Gas und dem Geruch von Blausäure. Durch fortgesetzte Einwirkung bildet er mit beiden Säuren künstlichen Gerbstoff. Mit einer Auflösung von Kalihydrat digerirt, verbindet sich das Harz mit dem Kali, und man erhält ein Gemenge von zwei Flüssigkeiten, von denen die obere das flüchtige Oel des Balsams enthält und hell braungelb ist, und die untere eine in Wasser aufgelöste Verbindung des Alkali's mit Harz und Benzoësäure ist. Dieses Oel hat den Geruch des Balsams, vermischt etwas mit dem von Pomeranzen, und wird durch Rectification mit Wasser farblos. In Spiritus von 0,833 ist es schwer auflöslich. Das Harz, durch Behandlung mit zweifach kohlensaurem Kali von Benzoësäure, und durch

Digitized by Google

Destillation mit Wasser vom Oel befreit, ist, in geschmolzenem und erstarrtem Zustand, gelbbraun, durchscheinend, spröde und bei +100° schmelzbar. Von Alkohol und Aether wird es vollständig aufgelöst; aber von Terpenthinöl wird es in zwei Harze zerlegt, von welchen das eine vom Oel nicht aufgelöst wird.

Der Perubalsam wird in der Medicin gebraucht und bisweilen mit Terpenthin, bisweilen mit Copaivabalsam verfälscht. Den Terpenthin entdeckt man am Geruch beim starken Erhitzen.

Flüssiger Storax *(Styrax liquida)*. Es giebt zwei Arten davon. Der eine fliefst nach Einschnitten aus dem in den südlichen Theilen von Nordamerika wachsenden *Liquidambar Styraciflua*, und der andere aus *Altingia excelsa*, in Cochinchina, auf Java und anderen Gegenden in Ostindien, aus. — Der westindische ist frisch rothgelb und wird mit der Zeit rothbraun, fast schwarz; er hat einen vorzüglich angenehmen vanille- und ambraähnlichen Geruch, und einen wärmenden gewürzhaften Geschmack. Er hat die Consistenz von venetianischem Terpenthin, und ist gewöhnlich mit dem Pulver von der Rinde des Baumes vermischt. Er enthält Benzoësäure. Mit der Zeit wird er hart, so dafs er sich pulvern läfst. Er kommt selten in den europäischen Handel. Der ostindische riecht nicht so gut, ist graugrün oder aschgrau, riecht stark, aber unangenehm nach Vanille und hat einen bitteren, scharfen Geschmack. Er wird in der Medicin gebraucht, ist aber recht oft ein verfälschtes Gemenge.

Tolubalsam, durch Einschnitte aus der in Honduras in Nordamerika wachsenden *Toluifera Balsamum*. Anfangs ist er dünn, hellgelb, riecht angenehm und durchdringend nach Citronen und Jasmin, schmeckt süfslich, gewürzhaft und wärmend. Er färbt sich nach und nach rothgelb, bekommt gröfsere Consistenz und erhärtet endlich so, dafs er sich pulvern läfst. Er kommt in Kürbisschaalen zu uns, hat dann eine gelbrothe Farbe, läfst sich in Fäden ziehen und hat noch grofsentheils seinen Geruch. Er enthält, aufser Harz und flüchtigem Oel, Ben-

Digitized by Google

oësäure, und ist ohne Rückstand in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen auflöslich. Von fetten Oelen wird er unvollständig aufgelöst. Zu Schwefelsäure und Salpetersäure verhält er sich wie Perubalsam. Von kaustischen Alkalien wird er aufgelöst, wobei sich sein Geruch verändert, so dafs die mit Balsam gesättigte Auflösung nach Gewürznelken riecht.

Terpenthin wird das aus mehreren Pinusarten ausfliefsende flüssige Harz genannt. Er ist, von den verschiedenen Species, auch von ungleichen äufseren Verhältnissen, aber immer besteht er aus Colophon und Terpenthinöl.

a) Gemeiner Terpenthin *(Tereb. communis)* wird nach gemachten Einschnitten von der Tanne, *Pinus sylvestris*, gewonnen. Er ist dickflüssig, zähe, unklar, graugelb, schmeckt bitter, brennend, und hat nur unbedeutenden Geruch.

Ein Gemenge von Tannen- und Fichtenharz, welches im Handel in gröfseren oder kleineren, weichen, graugelben, auf der Oberfläche erhärteten Klumpen vorkommt, wird Galipot genannt, und ist eigentlich als ein an Oel weniger reicher, gemeiner Terpenthin zu betrachten.

b) Venetianischer Terpenthin *(T. veneta)* aus *Pinus Larix*, und französischer Terpenthin aus *Pinus maritima*, der erstere aus Steyermark, Ungarn, Tyrol und der Schweitz, und der letztere aus dem südlichen Frankreich. Er ist klar, durchsichtig, farblos oder schwach gelblich, von dünner Honigconsistenz, fliefst schwer und läfst sich in lange Fäden ziehen. Er riecht unangenehm und hat einen bitteren, brennenden Geschmack. Er bleibt, auch in unvollkommen verschlossenen Gefäfsen, viele Jahre lang zähe und erhärtet erst sehr spät. Der von *Pinus Larix* enthält zwischen 18 bis 25 Proc. Oel, aber der von *Pinus maritima* giebt nur 12 Proc. Das Oel wird daraus durch Destillation mit Wasser abgeschieden (S. Terpenthinöl), und das zurückbleibende Harz ist das weiter unten anzuführende Colophon. Von Alkohol

Digitized by Google

wird der Terpenthin langsam, aber vollständig, in allen Proportionen aufgelöst. Von kaustischen Alkalien wird er sehr leicht aufgenommen, und verbindet sich überhaupt mit Salzbasen. Wird Terpenthin mit einer Lauge von kaustischem Kali zerrührt, so löst er sich auf und die Flüssigkeit setzt einen weifsen, flockigen Bodensatz ab, der sich allmählich vermehrt und zuletzt, wenn sich das Alkali dem Sättigungspunkt nähert, wieder verschwindet. Die Auflösung wird dann klar, gelbbraun und hat einen balsamischen, bitteren, nicht im Geringsten alkalischen Geschmack. Es setzt sich kein flüchtiges Oel ab, und bei gelinder Wärme läfst sich die Auflösung eintrocknen, ohne dafs das Oel entweicht. Die abgedampfte Masse ist anfangs klar, gelbbraun und klebrig, und wird später beim völligen Eintrocknen unklar und runzelig. In Wasser löst sie sich wieder leicht auf; aber aus dieser Auflösung wird sie wieder von in einiger Menge zugesetztem kaustischen und kohlensaurem Kali abgeschieden. Das Terpenthinkali schwimmt oben auf, und bildet über der Lauge eine klare, gelbbraune, scharf alkalisch schmekkende Flüssigkeit, die sich nach dem Abgiefsen in Wasser auflöst, und dann noch viel mehr Terpenthin auflösen kann. Dieser Umstand verursacht die Trübung beim Auflösen von Terpenthin in Kalilauge. Die alkalische Lauge, woraus sich das Terpenthinkali abgeschieden hat, enthält sehr wenig Harz aufgelöst. Mit Natron verhält sich der Terpenthin auf gleiche Weise. Mit Ammoniak zeigt er ganz interessante Verhältnisse. In sehr concentrirtem Zustand wirkt dieses Alkali wenig darauf, aber etwas verdünnt und mit Hülfe der Wärme löst es den Terpenthin dem gröfsten Theile nach mit gelbbrauner Farbe auf; der unaufgelöste Theil bildet eine gelatinöse, brauner Kaliseife ähnliche Masse. Beim Erkalten gesteht das Ganze zu einer solchen Substanz, während sich ein braunes, abgiefsbares Fluidum ausscheidet. Wird die Masse mit Wasser zerrührt, so wird sie weifs und coagulirt. Die gelatinirte Masse, mit dem 40 bis 50fachen Gewichte Wassers vermischt und gut umgerührt, bildet

Digitized by Google

eine milchähnliche Flüssigkeit, die nach zwölf Stunden zu einer weichen, weifsen Gallert gesteht. Wird diese auf Löschpapier gelegt, so giebt sie, indem sie sich langsam zusammenzieht, eine klare, gelbe Flüssigkeit ab. Versucht man, die Gallert zu waschen, so wird das Durchgehende milchicht. Bei dieser Behandlung wird der Terpenthin in zwei, in ihren Eigenschaften verschiedene Körper zerlegt. *a)* Die klare, gelbe Flüssigkeit, die sich von dem gelatinirten Theil sowohl vor als nach der Verdünnung ausscheidet und durch's Filtrum geht, ist eine Verbindung von Ammoniak mit einem Harz, worin kein flüchtiges Oel mehr enthalten ist; wird die Flüssigkeit mit einer Säure gesättigt, so fällt das Harz pulverförmig nieder, kann auf das Filtrum genommen und gewaschen werden, und bildet, nach dem Trocknen in gelinder Wärme, eine weifse, poröse, leichte, krümlige und im Bruche erdige Masse. Wird dieser Niederschlag mit der Flüssigkeit, woraus er gefällt ist, in einem Destillationsgefäfs gekocht, so bemerkt man durch den Geruch nur Spuren von flüchtigem Oel, aber es setzt sich nichts davon in keiner Periode der Destillation im Wasser ab. Das Harz schmilzt beim Kochen und sieht nach dem Erkalten wie gewöhnliches Colophon aus. Mit destillirtem Steinöl gekocht, löst sich dieses Harz in einem gewissen Grade im Oele mit braungelber Farbe auf, scheidet sich aber beim Erkalten als eine gelatinöse gelbbraune Masse wieder ab, während das Oel seine Farbe verliert. Das pulverförmige weifse Harz enthält Wasser, welches es beim Schmelzen verliert. *b)* Der gelatinirte Theil von der Verbindung des Ammoniaks mit Terpenthin zieht sich in dem Maafse zusammen, als sich die eben erwähnte Verbindung ausscheidet. Mit dem Filtrum auf vielfach zusammengelegtes Löschpapier gelegt, giebt er die letzten Antheile von der übrigen gelben Auflösung ab, und in Berührung mit der Luft wird er allmählich hellgelb, durchscheinend und klebrig wie Terpenthin. Er besteht aus einer Verbindung von Ammoniak mit einem anderen Harz und mit Terpenthinöl. In dem Grade, als das Am-

Digitized by Google

moniak verdunstet, bildet sich ein regenerirter Terpenthin, der aber nun, wegen des geringeren Harzgehaltes, weicher und klebriger ist, und auch eine, nicht verdunstende, Portion Ammoniak zurückbehält. Wird diese Masse in einer Retorte mit Wasser destillirt, welches freie Säure enthält, so geht schon mit den ersten Tropfen des Destillats Terpenthinöl über. Das durch Destillation vom Oel befreite Harz erstarrt beim Erkalten, und wird dann hart, braungelb und dem oben erwähnten sehr ähnlich, von dem es sich gleichwohl durch seine leichte Auflöslichkeit in rectificirtem Steinöl unterscheidet, wobei nur ein sehr geringer, von dem nicht vollkommen abgeschiedenen vorigen Harze herrührender, Rückstand bleibt, und die Auflösung sich nach dem Erkalten klar erhält. — Wird eine Auflösung von Salmiak so lange in eine Auflösung von Terpenthinkali getropft, als sich noch ein Niederschlag bildet, so erhält man ebenfalls dieselben nun erwähnten Verbindungen, von denen die eine aufgelöst bleibt, und die andere sich niederschlägt. Der Terpenthin besteht folglich aus zwei Harzen, von denen das eine in kaltem Petroleum unauflöslich, das andere darin auflöslich ist, und dessen Verbindung mit Ammoniak und Terpenthinöl in einer Flüssigkeit unauflöslich ist, welche die Verbindung des ersteren Harzes mit Ammoniak aufgelöst enthält. Uebrigens habe ich schon beim Terpenthinöl angeführt, daſs dieses wahrscheinlich zwei Oele enthalte, so daſs der Terpenthin also aus wenigstens zwei Harzen und zwei Oelen besteht.

Das in Wasser aufgelöste Terpenthinkali fällt die Salze der alkalischen und eigentlichen Erden, so wie die der Metalle. Diese Niederschläge sind in Wasser unauflöslich, und wenn sie nach dem Trocknen mit Wasser destillirt werden, so geben sie Terpenthinöl. Sie sind völlig geruchlos und sind anfangs ohne Geschmack, aber nach einigen Augenblicken kommt der stechende Geschmack des flüchtigen Oels im Balsam hervor. — Diese Verbindung des flüchtigen Oeles mit dem Harze und der Salzbase ist sehr bemerkenswerth. Im Uebrigen verhalten sich diese

Digitized by Google

Verbindungen wie die von Colophon mit denselben Basen, wovon ich weiter unten reden werde, nur mit dem Unterschiede, dafs sie leichter schmelzbar sind.

c) Strasburger Terpenthin *(T. argentoratensis)* von *Pinus Picea.* Er ist blafsgelb, durchsichtig, riecht angenehm und ist dünnflüssiger als der vorige.

d) Karpathischer u. Ungarsche Terpenthin, der erstere von *Pinus Cembra,* und der letztere von *Pinus Mugos.* Sie gleichen dem Strasburger Terpenthin.

e) Canadischer Terpenthin *(Bals. canadense)* von *Pinus balsamea* und *canadensis.* Riecht viel angenehmer als die vorigen, ist blafsgelb, durchsichtig und dünnflüssig, aber zugleich zähe.

f) Cyprischer Terpenthin *(T. cypraea* oder *chia)* von *Pistacea Terebinthus.* Ist gelb, grünlich oder blaugrün, durchscheinend, zähe und consistent wie Honig, riecht gut, zumal auf glühenden Kohlen, und schmeckt weniger scharf als alle vorhergehenden. Wird oft mit anderen Terpenthinarten verfälscht.

Der Terpenthin wird in der Medicin und in den Künsten, zu Firnissen, Kitten u. dergl., sehr viel gebraucht. In Schweden kommt nur der gewöhnliche und der venetianische Terpenthin im Handel vor.

2. Trockene Harze.

Anime wird von *Hymenaea Courbaril,* einem in Brasilien wachsenden Baume, erhalten. Es kommt in blafsgelben Stücken mit glasigem Bruch und staubiger Oberfläche zu uns. Es enthält eine geringe Menge, kaum $\frac{1}{5}$ Proc. flüchtigen Oels, von dem es einen angenehmen Geruch hat; von kaltem Alkohol wird es langsam und unvollständig aufgelöst. Der übrigbleibende Rückstand löst sich in kochendem Alkohol auf, und krystallisirt aus einer im Kochen gesättigten Auflösung, oder durch freiwillige Verdunstung einer nicht gesättigten. Die Krystalle sind farblos und sublimirbar (Bonastre's Halbharz). Sind sie vielleicht als ein das Harz begleitendes Stearopten zu

Digitized by Google

betrachten? Das Anime wird in der Pharmacie und zu Firnissen gebraucht.

Benzoë wird durch Einschnitte in den Stamm und die Aeste von dem auf Sumatra wachsenden *Styrax Benzoin* gewonnen. Es erhärtet bald und gelangt in gröfsern, spröden Klumpen zu uns, deren Bruch ein Gemenge von rothen, braunen und weifsen, gröfseren und kleineren Körnern zeigt, welche, wenn sie weifs und Mandeln ähnlich sind, zur Benennung *Benzoë amygdaloides* Veranlassung gegeben haben. Im Bruche ist es muschlich und fettglänzend; sein spec. Gewicht ist von 1,063 bis 1,092. Es riecht, besonders beim Zerstofsen, sehr angenehm vanilleartig. Bei gelinder Wärme schmilzt es, und dann sublimirt sich Benzoësäure daraus. Es enthält bis zu 18 Proc. von dieser Säure, deren ganze Menge, nach Stoltze, am besten so ausgezogen wird, dafs man das Harz in 3 Th. Alkohol auflöst, die Auflösung in einer Retorte mit einer Auflösung von krystallisirtem kohlensauren *Natron* in 8 Th. Wasser und 3 Th. Alkohol nach und nach in kleinen Antheilen vermischt, bis dafs die freie Säure der Alkoholauflösung gesättigt ist, worauf man das 2fache Gewicht vom Harze Wasser zumischt und den Alkohol abdestillirt. Die Flüssigkeit enthält dann die Säure, und das darin angesammelt liegende Harz kann weggenommen und abgewaschen werden. Es beträgt 80 bis 82 Proc. Aufserdem enthält das Benzoë Spuren von flüchtigem Oel, nebst einer in Wasser und vorzüglich in kohlensaurem Alkali auflöslichen Substanz. Das Benzoë ist in Alkohol und Aether leicht auflöslich, in letzterem aber mit Rückstand. Flüchtige und fette Oele lösen nur sehr wenig davon auf.

Das Benzoëharz ist rothbraun und giebt ein röthliches Pulver. Es ist durchscheinend, spröde und hat mit der Säure auch fast gänzlich seinen Geruch verloren. Von concentrirter, kalter Schwefelsäure wird es mit dunkelrother Farbe aufgelöst, und daraus durch Wasser in rothen Schuppen gefällt. Von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit aufgelöst und zersetzt; beide Säuren hinterlassen nach

Digitized by Google

beendigter Einwirkung künstlichen Gerbstoff. Auch in Essigsäure ist es auflöslich. Von kaustischem Kali und Natron wird es leicht aufgelöst; die gesättigte Auflösung ist rothbraun, durchsichtig und trocknet zu einer anfangs zähen, hernach aber spröden, braunen Masse ein, die sowohl in Wasser als in Alkohol auflöslich ist. Die Auflösung in Wasser wird von überschüssigem Alkali gefällt. Auch Ammoniak löst dasselbe, wiewohl schwächer, auf. Von Terpenthinöl, welches $\frac{1}{4}$ Harz auflöst, wird es in zwei zerlegt, von denen das eine im Oel unauflöslich ist. Das Benzoë wird in der Pharmacie, vorzüglich zur Darstellung der Säure, benutzt.

Colophon ist das von dem flüchtigen Oel befreite Harz der Terpenthinarten. So wie es in der Destillirblase zurückbleibt, hat es schon eine dunkle, im Durchsehen gelbbraun erscheinende Farbe, und war die Destillation nicht lange genug fortgesetzt, so ist es noch weich und bekommt den Namen gekochter Terpenthin. Es wird dann in offener Luft geschmolzen, um es von Wasser und noch rückständigem Oel zu befreien. Nach dem Erkalten bleibt eine etwas dunklere, harte und spröde Masse zurück, die Colophon *(Colophonium)* ist. Man pflegt es dann mit $\frac{1}{5}$ Galipot zusammenzuschmelzen, woraus das sogenannte Harz, *Resina communis* oder *Pix Burgundica* entsteht.

Das Colophon ist dunkel bräunlich, halb durchscheinend, spröde, leicht zu pulvern, und von 1,07 bis 1,08 spec. Gewicht. Bei $+69°$ wird es weich und sein Pulver backt zusammen, aber erst bei $+135°$ schmilzt es vollkommen. Bei der trockenen Destillation hinterläfst es nicht mehr als $\frac{1}{4}$ Proc. Kohle, das Uebrige ist brennbares Oel, saures Wasser und brennbare Gase. In Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen ist es leicht auflöslich. Von Steinöl wird es in zwei Harze zerlegt, von denen das eine im Oel unauflöslich ist. Das andere bleibt nach der Verdunstung des Oels zurück; es breitet sich weit aus, ist gelb und leicht zu pulvern. Mit fetten Oelen, so wie mit Talg, giebt es eine weiche Masse, die mit viel Fett

Digitized by Google

wie Terpenthin klebrig wird. Zu den Säuren verhält es sich wie die Harze im Allgemeinen.

Mit Salzbasen verbindet es sich mit einer ausgezeichneten Verwandtschaft, und es wird von kaustischen Alkalien, selbst von Ammoniak, zu einer klaren, gelben oder braunen Flüssigkeit aufgelöst. Seine Verbindungen mit Salzbasen, welche von Unverdorben untersucht wurden, sind die bis jetzt am besten bekannten. Ich will hier das Resultat seiner Arbeit mittheilen.

Das Colophon wird von kaustischem Kali ohne Zersetzung aufgelöst; wird es durch eine verdünnte Säure niedergeschlagen, gewaschen, getrocknet und geschmolzen, so findet man Eigenschaften und Gewicht desselben unverändert. In diesen Verbindungen spielt es die Rolle einer Säure; in seinen neutralen Salzen sättigt es eine Quantität Basis, deren Sauerstoff 1,45 ist, was wiederum fast $\frac{1}{9}$ vom Sauerstoffgehalt des Harzes ist, denn $1{,}45 \times 9 = 13{,}05$, und Gay-Lussac und Thénard fanden 13,337 Procent Sauerstoff *); ein Atom Colophon wiegt dann 6280. Fällt man Colophon durch eine Säure aus seiner Auflösung in Alkali, so erhält man eine Verbindung vom Harze mit Wasser, die aus 100 Th. Colophon und 13,1 Th. Wasser besteht, das sich austreiben läfst. Der Sauerstoff des Wassers verhält sich zu dem des Colophons $= 8:9$; man kann hieraus schliefsen, dafs das Colophon Wasser enthält, welches dasselbe nicht beim bloßen Schmelzen entweichen läfst, und dafs in dem wasserhaltigen gefällten Harze der Sauerstoff in letzterem und im Wasser gleich viel beträgt.

Colophonkali erhält man nicht neutral durch Auflösung in einer verdünnten Kalilauge, deren Lösungsvermögen im Verhältnifs zu ihrer Concentration steht. Werden aber 100 Th. Colophon mit $8\frac{1}{2}$ Th. Kalihydrat in der geringsten Quantität Wassers aufgelöst, so nimmt das Al-

*) Unverdorben hat hiernach die Zusammensetzung des Harzes zu $69C + 119H + 9O$ berechnet.

Alkali einen Ueberschufs von Harz auf, der sich beim Auflösen in mehr Wasser abscheidet, während ein neutrales Salz in Auflösung bleibt. Nach dem Abdampfen erhält man das neutrale Salz in Gestalt einer braunen, trockenen, spröden und durchscheinenden Masse, welche sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether auflöst, aber in Terpenthinöl und Baumöl unauflöslich ist. Ihre Auflösung in Wasser wird von überschüssigem Alkali, wenn man es in einer gewissen Menge zusetzt, gefällt, gerade so, wie es mit den Salzen der fetten Säuren der Fall ist. Wird die Auflösung dieses Salzes durch die elektrische Säule zersetzt, so setzt sich das Colophon an den positiven Drath, während das Kali zum negativen geht, und ist der positive Drath von Kupfer, so bildet sich Colophonkupferoxyd. Kohlensäure zersetzt das Colophonkali, nicht aber Cyanwasserstoffsäure. Colophonnatron verhält sich wie das Colophonkali. Colophonammoniak entsteht, sowohl wenn trockenes Colophonpulver Ammoniak bis zur Sättigung absorbirt, wobei 100 Th. Colophon 3,1 Th. an Gewicht zunehmen, als auch wenn wasserhaltiges Colophon bis zur Sättigung in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird. In beiden Fällen erhält man eine in Wasser schwer auflösliche, hellgraue, dem Vogelleim ähnliche Masse; und die nicht im 300fachen ihres Gewichtes Wassers auflöslich ist. Sie schlägt sich auch beim Vermischen von Colophonkali mit Salmiak nieder. In der Wärme wird das Ammoniak ausgetrieben, und beim Schmelzen entweicht es vollständig. Colophon-Baryterde, -Strontianerde und -Kalkerde erhält man durch doppelte Zersetzung. Sie werden als weifse, käsige Massen niedergeschlagen, die nach dem Trocknen in's Gelbe ziehen, nicht harzähnlich werden, und selbst bei $+100°$ nicht zusammensintern. Bei höherer Temperatur schmelzen sie und zersetzen sich. In Alkohol sind sie wenig löslich, leicht auflöslich aber in Aether, Terpenthinöl und Baumöl. Die übrigen Erd- und Metallsalze geben mit Colophonkali durch doppelte Zersetzung Colophonsalze, die in Wasser unauflöslich sind,

Digitized by Google

die aber alle, mit Ausnahme des Bleioxydsalzes, von Aether aufgelöst werden, aus welchem sie Alkohol niederschlägt. Einige sind auch in Terpenthinöl auflöslich. Die meisten derselben schmelzen bei einer Temperatur über +100°. Colophonkupferoxyd fällt als ein blaugrünes, leicht zusammenbackendes Pulver nieder. Es wird kaum merklich von Alkohol aufgelöst, der sich gleichwohl damit grün färbt; aber von Aether und von Terpenthinöl wird es leicht aufgelöst. Die Auflösung in letzterem ist ein schön grüner Firniſs, der nach der Verdunstung des Oels einen durchscheinenden grünen Ueberzug zurückläſst. Bei gelinder Wärme schmilzt es zu einer grünen Masse, die bei höherer Temperatur in gelindes Kochen kommt, die grüne Farbe verliert, durchsichtig bräunlich wird, und nun eine Verbindung von Harz mit Kupferoxydul zu enthalten scheint. Setzt man in die Auflösung von Colophonkupferoxyd in Aether Zink oder Eisen, so schlägt sich das Kupfer metallisch darauf nieder und der Aether enthält nun ein Zink- oder Eisensalz mit Colophon. Die Auflösung der letzteren ist dunkelroth. — Auch mit vegetabilischen Salzbasen kann sich das Colophon verbinden. Eine Auflösung von Colophonkali zum Beispiel mit chlorwasserstoffsaurem Cinchonin vermischt, giebt einen Niederschlag, der sich zu einer zähen, ölähnlichen, in Alkohol leicht auflöslichen Masse ansammelt. Wird diese Auflösung zuerst mit einer Säure, und dann mit Wasser vermischt, so wird das Harz gefällt und in der Auflösung bleibt Cinchoninsalz; aber Harzcinchonin wird von Alkali, worin es unauflöslich ist, nicht zersetzt.

Das Colophon wird in der Pharmacie und in den Künsten in groſser Menge verbraucht. Seine Anwendung zum Bestreichen der Violinbogen, um ihr Weggleiten über die Saiten zu verhindern, ist allgemein bekannt, und die Veranlassung zur deutschen Benennung Geigenharz gewesen.

Copal wird aus *Rhus copallinum* und *Elaeocarpus copaliferus* gewonnen, aus denen er von selbst ausflieſst.

Digitized by Google

Ersterer wächst in Westindien, letzterer in Ostindien. Noch eine dritte Art wird auf der Küste von Guinea, besonders in der Nähe der Flüsse, im Sande ausgegraben. Dieses Harz kommt zum Theil in grofsen, auswendig unklaren, inwendig aber klaren, fast farblosen oder schwach gelblichen Stücken vor; zum Theil ist es auch gelb oder gelbbraun und schliefst Insecten ein. Er hat, je nach seinem Ursprung, 1,045 bis 1,139 spec. Gewicht, ist hart, von muschlichem Bruch, und geruch- und geschmacklos. In der Wärme schmilzt er, verändert sich aber dabei und giebt, unter Kochen, aromatisch riechende Dämpfe von sich. In seinem natürlichen Zustand wird er selbst von wasserfreiem Alkohol höchst unbedeutend aufgelöst, beim Kochen schwillt er aber zu einer zähen, elastischen Substanz auf. Um seine Auflösung zu bewirken, giebt man die Vorschrift, denselben in den Dämpfen von kochendem Alkohol aufzuhängen, worin er nach und nach zergeht, und dann in die Flüssigkeit in der Retorte tropft, worin er aufgelöst bleibt, und dieſs soll vorzüglich gut glücken, wenn man Campher im Alkohol aufgelöst hat; wenn es aber auch manchmal mit einer gewissen Copalart glückt, so geht es doch nicht mit allen Arten. In Aether dagegen schwillt er auf und wird vollständig aufgelöst. Wird Copal, nachdem er in Aether zu einer syrupdicken Masse aufgequollen ist, bis zum anfangenden Kochen erhitzt, und dann mit kleinen Mengen warmen Alkohols (von 0,82 und noch stärkerem) vermischt und umgeschüttelt, so löst sich der Copal darin zu einer wasserklaren Flüssigkeit auf, die auf diese Weise nach Belieben verdünnt werden kann. Setzt man den Alkohol kalt oder auf einmal zu, so gerinnt die Masse und löst sich nicht weiter auf. Steinöl löst 1 Procent seines Gewichts, und Terpenthinöl etwas mehr Copal auf. Man hat einen Zusatz von concentrirtem Ammoniak zum Terpenthinöl vorgeschrieben, wodurch Copalammoniak gebildet und im Oel aufgelöst werden würde; in diesem Falle aber trocknet die abgedunstete Masse nur ganz langsam ein. — Copal wird, wie andere Harze, von concentrirter Schwefelsäure und

Digitized by Google

von Salpetersäure aufgelöst. Kaustische Alkalien lösen dasselbe, zumal mit Hülfe der Wärme, leicht auf, wobei es einen aromatischen, dem Copaivabalsam nicht unähnlichen Geruch verbreitet. Mit kaustischem Kali digerirt, erweicht das Harz zuerst, so dafs es sich in Fäden ziehen läfst, und löst sich dann zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten weifs und unklar wird und gerinnt, wobei die Masse eine geringe Menge einer gelblichen Flüssigkeit auspreſst. Hierbei wird der Copal in zwei Harze zerlegt, von denen das eine sich in der gelatinirten Verbindung, und das andere in der aufgelösten befindet. Sie sind sehr schwer bestimmt von einander zu trennen, und durch Verdünnung mit mehr Wasser zertheilt sich die gelatinirte Verbindung zu einer Milch, die sich nicht filtriren läfst. Das in der gelatinirten Verbindung befindliche Harz, so viel wie möglich von dem anderen getrennt und durch eine Säure niedergeschlagen, bildet eine schneeweifse, flockige Substanz, die *selbst bei* +40° nicht in der Flüssigkeit zusammenbackt, und die den häufigeren Bestandtheil des Copals auszumachen scheint. Das aber, was sich in Auflösung von der Gallert abgeschieden hat, sammelt sich, backt bei gewöhnlicher Temperatur zusammen und wird dann gelb.

Wird eine mit den beiden Harzen gesättigte milchichte Auflösung in Kali abgedampft, so hinterläfst sie eine wenig gelbgefärbte, klare, durchsichtige, in Wasser und Alkohol leicht auflösliche Masse, die bitter und etwas aromatisch, aber nicht alkalisch schmeckt.

Wird gröblich zerstofsener Copal mit kaustischem Ammoniak befeuchtet und in einer verkorkten Flasche an einen warmen Ort gestellt, so schwillt der Copal zu einer klaren Gelée auf, die mit wenig Wasser einen unklaren, zähen Schleim, und mit viel Wasser eine milchichte, nicht klar werdende Flüssigkeit giebt. Abgedampft, hinterläfst sie, bevor noch alle Flüssigkeit weg ist, eine weifse, zähe und elastische Masse, die sich in lange Fäden ziehen läfst. Wird diese bei +40° bis 60° getrocknet, so fliefst sie zu einer durchsichtigen, gelblichen Masse, die bei dieser

Digitized by Google

Temperatur mehrere Wochen lang weich bleibt, aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur hart und spröde wird, und sich nur sehr unbedeutend in kochendem Alkohol auflöst. — Wird dagegen die mit kaustischem Ammoniak und Copal erhaltene Gelatine mit Alkohol vermischt, so löst sie sich augenblicklich zu einer wasserklaren Flüssigkeit auf. Jeder Theil vom Copal, der nicht aufgequollen war, bleibt unaufgelöst, selbst wenn die Flüssigkeit Ammoniak im Ueberschufs enthält, und Alkohol, der mit derjenigen Menge kaustischen Ammoniaks versetzt ist, die auf die erwähnte Art vollständige Auflösung bewirkt, löst vom Copal, auch nach langem Kochen, kaum etwas mehr als Alkohol ohne Ammoniak auf. Die Auflösung der, so viel wie möglich, mit Copal gesättigten Ammoniakgelée in Alkohol hinterläfst, auf kalte Körper gestrichen, einen kreideähnlichen Ueberzug, der aber bei +40° ein farbloses, durchsichtiges und glänzendes Häutchen bildet, das in der Wärme weich bleibt, aber in der Kälte ziemlich fest und zähe ist, und man kann daher diese Auflösung als einen farblosen Lackfirnifs in solchen Fällen anwenden, wo das Trocknen in der Wärme geschehen kann und die Gegenwart des Ammoniaks nichts schadet.

Copalkali schlägt mit Salmiak Copalammoniak als eine weifse, flockige Substanz nieder, die in kochendem Alkohol nicht auflöslich ist, sondern sich damit ganz so wie Copal ohne Ammoniak verhält. Mit Ammoniak versetzter Alkohol löst dasselbe ebenfalls nicht auf. Wird Copalkali mit Salzen von alkalischen und eigentlichen Erden vermischt, so entstehen Niederschläge, die nach dem Trocknen entweder weifs oder schwach gelblich, hart und von etwas erdigem Bruch sind. Mit gefärbten Metallsalzen erhält man gefärbte Verbindungen; Kupferoxyd z. B. giebt eine schön grasgrüne, in geringem Grad in Aether auflösliche; Kobaltoxyd eine rosenrothe, nach dem Trocknen violette, aus der Aether etwas Copal auszieht, ohne von der Base aufzulösen; Eisenoxyd eine rostgelbe, nach dem Trocknen pomeranzengelbe u. s. w.

Beim Kochen mit kohlensaurem Kali erweicht der

Digitized by Google

Copal, ohne sich darin aufzulösen, und bleibt nachher noch lange so weich.

Geschmolzener Copal zeigt ein ganz anderes Verhalten als der ungeschmolzene; er giebt beim Schmelzen unter Kochen flüchtiges Oel und Wasser ab, und ist nachher sowohl in Alkohol als in Terpenthinöl auflöslich. Diese letztere Auflösung wird öfters mit fettem, trocknendem Oel zur Bildung eines harten, farblosen und durchsichtigen Firnisses vermischt. Man erhält diese Auflösung am besten so, dafs man den in erbsengrofse Stücke zerschlagenen Copal in eine Glasflasche mit dünnem Boden legt, diese, an einen Stock befestigt, über Kohlenfeuer hält und behutsam umschüttelt, bis dafs aller Copal bei einer so gelinden Wärme geschmolzen ist, dafs er noch nicht braun zu werden anfing. Dann wird Terpenthinöl so weit erhitzt, dafs es sich kaum anfassen läfst, aber nicht stärker, nach und nach in kleinen Antheilen zugegossen und durch Umschütteln mit dem Copal vermischt. Gießt man alles auf einmal zu, so coagulirt der Copal und löst sich dann nicht mehr auf. Coagulirt der geschmolzene Copal, auch wenn kleine Antheile Oel zugesetzt werden, so mufs man eine andere Portion schmelzen.

Der Copal wird nur zu Firnissen gebraucht.

Drachenblut wird durch Einschnitte in *Pterocarpus Draco*, *P. santalinus*, *Dracaena Draco* und von der reifen Frucht von *Calamus Rotang*, die davon umgeben ist, gewonnen. Es ist von verschiedener Güte. Das beste bildet runde, muskatnufsgrofse Stücke, die mit Schilf umgeben sind. Seine Farbe ist dunkelbraun; es giebt ein blutrothes Pulver, ist undurchsichtig, spröde, im Bruche matt, geschmack- und geruchlos, und von 1,196 spec. Gewicht. Es löst sich leicht mit rother Farbe in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen auf. Es enthält eine kleine Menge Benzoësäure, wonach es beim Verbrennen riecht. Salpetersäure zerstört seine Farbe, macht es dunkelgelb, und wenn sie zusammen destillirt werden, erhält man 0,06 Benzoësäure sublimirt, und als Rückstand künstlichen Gerbstoff. Schwefelsäure verkohlt

Digitized by Google

dasselbe, ohne Gerbstoff zu bilden. Kaustische Alkalien und Kalkwasser lösen es mit rother Farbe auf. Das Drachenblut wurde ehemals in der Medicin angewendet, jetzt dient es nur noch als Farbmittel für die Harzfirnisse, die davon eine schön rothe und durchsichtige Farbe bekommen.

Elemi, von *Amyris elemifera* in Westindien und von *Amyris Ceylanica* in Ostindien. Das von letzterer ist das beste, das erstere kommt aber am gewöhnlichsten vor. Es ist ein gelbes, durchsichtiges, etwas weiches und riechendes Harz, das etwas flüchtiges Oel enthält, 1,08 spec. Gewicht hat, und sowohl durch Erwärmen als durch Reiben mit einem spitzen Körper im Dunkeln leuchtend wird. Schwefelsäure verwandelt es in Gerbstoff, und Salpetersäure in eine bittere Substanz, die zwar Metallsalze, aber nicht die Leimauflösung fällt. Das Elemi wird zu den Firnissen und Wachspflastern gebraucht.

Guajakharz wird theils durch Einschnitte in *Guajacum officinale*, auf Jamaika, Hispaniola u. a. westindischen Inseln, theils durch Ausschmelzen der harzreicheren Holzstücke, und theils durch Ausziehung des geraspelten Holzes mit Alkohol, Vermischen der Auflösung mit Wasser und Abdestilliren des Alkohols gewonnen, in welchem letzteren Falle das Harz rein zurückbleibt. Das meiste im Handel vorkommende ist von selbst ausgeflossen. Es kommt in grofsen, unregelmäfsigen, harten, halbdurchsichtigen Klumpen zu uns, die auswendig dunkelbraun, oder grünlich gelbbraun, auf der inneren glänzenden Bruchfläche aber blaugrün, und mit weifsen und braunen Flecken untermischt sind. Sie enthalten öfters eingemengte Stücke von Rinde. Sein spec. Gewicht ist 1,205 bis 1,228. Es schmeckt anfangs süfslich bitter und verursacht nachher Brennen im Schlunde; es ist ohne Geruch, aber beim Erhitzen, oder auf glühende Kohlen gestreut, verbreitet es aromatische Dämpfe. Es erweicht zwischen den Zähnen, obgleich es sich nicht zwischen den Fingern kneten läfst; es läfst sich leicht pulvern, und giebt ein weifsgraues, an der Luft allmählich grün werdendes Pul-

Digitized by Google

ver. Es enthält, nach Buchner, gewöhnlich 80 Proc. Harz, 16½ Proc. eingemengte Rinde, 5,1 Proc. in Wasser auflösliches Gummi und 2 Proc. eines scharfen, in Wasser löslichen Extractivstoffs. Es brennt wie die Harze und riecht dabei angenehm.

Dieses Harz zeichnet sich vor andern dadurch aus, daſs es aus der Luft leicht Sauerstoff aufnimmt, seine Farbe verändert und diese Farbe wieder leicht verliert. Dieser Umstand ist die Ursache, daſs man die Verhältnisse des Guajakharzes weit mehr als die anderer Harze untersucht hat. Wird sein Pulver der Luft ausgesetzt, so absorbirt es Sauerstoff und wird grün. Ich habe schon im I. Th. p. 140. der Farbenveränderungen erwähnt, welche ein mit Guajaktinctur bestrichenes Papier im Farbenbild des Prisma's erleidet, wobei es in dem violetten Licht grün, und in dem rothen, so wie durch Erwärmung bis zu einem gewissen Grad, wieder gelb wird. Aehnliche Farbenveränderungen zeigt es auch durch Einwirkung chemischer Reagentien, wobei es zugleich blau und braun wird. Alkohol löst 0,9 vom natürlichen Guajakharz auf. Die Auflösung ist braun und wird durch Wasser gefällt, wobei sich aber das Harz lange aufgeschlämmt erhält und als eine Milch durch das Filtrum geht. Aether läſst einen gröſseren Rückstand als Alkohol unaufgelöst zurück. Warmes Terpenthinöl löst davon mehr auf, als kaltes, und beim Erkalten setzt sich der Ueberschuſs ab. Die Auflösung wird beim Abdampfen blau, amethystroth, rosenroth, rothbraun und zuletzt braungelb. Von fetten Oelen wird es nicht aufgelöst.

Chlorgas und Chlorwasser färben das Guajakpulver sogleich grün, dann blau und zuletzt braun; wird dann Ammoniak zugesetzt, so wird es wieder grün und löst sich mit grüner Farbe darin auf. In einer Auflösung des Harzes in Alkohol bewirkt Chlor einen blauen Niederschlag. Schwefelsäure löst das Guajakpulver in der Kälte mit rothbrauner Farbe auf; Wasser schlägt daraus ein lilafarbnes Harz nieder. In der Wärme entwickelt sich schwefligtsaures Gas, unter Bildung von künstlichem Gerb-

Digitized by Google

stoff. Aus der Auflösung in Alkohol schlägt Schwefelsäure das Harz mit grüner Farbe nieder. Salpetersäure von 1,39 spec. Gewicht färbt das Guajakpulver grün und löst es mit Gasentwickelung auf. Die Auflösung wird von Chlorwasserstoffsäure, nicht aber von Schwefelsäure gefällt. Alkalien geben einen braunen, in der Wärme sich wieder auflösenden Niederschlag. Zuletzt bildet sich Oxalsäure. Verdünntere Salpetersäure wird vom Harze zersetzt, ohne daſs dieses gänzlich aufgelöst wird; es bleibt nämlich eine harzige, braune Substanz zurück, die von Alkohol und Aether aufgelöst wird, im Feuer animalisch riecht, und nach fortgesetzter Behandlung mit Salpetersäure in einen gerbstoffähnlichen Körper verwandelt wird. Mischt man zu einer Auflösung von Guajak in Alkohol etwas Salpetersäure, die salpetrichte Säure enthält, so wird die Tinctur grün. Wasser schlägt daraus ein grünes Harz nieder, während die Auflösung blau wird. Mehr Wasser schlägt ein blaues Harz nieder, die Auflösung wird braun und setzt durch fernere Verdünnung ein braunes Harz ab. Auch unrectificirte und saure Salpeternaphtha färbt die Tinctur blau, und fällt ein blaues, bald braun werdendes Harz. Läſst man in eine mit Guajaktinctur benetzte Porzellanschaale Stickstoffoxydgas strömen, so wird sie, durch die sich bildende salpetrichte Säure, augenblicklich prächtig blau. Chlorwasserstoffsäure fällt die Guajaktinctur mit grauer Farbe, aber von Essigsäure wird sie nicht gefällt.

Zu den Salzbasen verhält sich das Guajakharz wie Colophon. Es löst sich mit der gröſsten Leichtigkeit in kaustischem Kali und selbst in verdünntem kaustischen Ammoniak auf, und sein Pulver absorbirt Ammoniakgas. 100 Th. Guajakharz werden, nach Unverdorben, von einer Quantität Basis gesättigt, deren Sauerstoff 3,53 ist. Seine Auflösungen mit alkalischer Basis sind, nach ungleicher Concentration, braun oder rothbraun. Die neutrale Verbindung des Harzes mit Ammoniak ist in Wasser fast ganz unauflöslich. Mit den Erden und Metalloxyden bildet es, durch doppelte Zersetzung, schwerlösliche Verbin-

Digitized by Google

dungen, deren Farbe dunkeler, mehr in's Grüngraue ziehend ist, als die der Colophon-Verbindungen. Guajakkali und Guajaknatron werden nicht, wie die Colophonsalze, aus ihren Auflösungen von überschüssigem Alkali gefällt.

Mit einigen Salzen zeigt es bemerkenswerthe Verhältnisse. Von kohlensauren Alkalien wird es aufgelöst. Vermischt man Guajaktinctur mit essigsaurem Kupferoxyd oder mit Kupferchlorid und setzt Cyanwasserstoffsäure zu, so fällt Kupfercyanür nieder und die Auflösung geht durch Grün und Blau in Braun über. Vermischt man die Flüssigkeit in dem Augenblick, wo sie schön blau ist, mit Wasser, so fällt ein schön blaues Harz nieder, welches kein Kupfer enthält, welches sich mit blauer Farbe in Alkohol und mit grüner in Ammoniak auflöst, aber in Säuren und in Aether unauflöslich ist. Die Farbe beider Auflösungen ändert sich allmählich in eine gelbe um.

Mit verschiedenen Pflanzen- und Thierstoffen nimmt das Guajakharz eine blaue Farbe an; so z. B. fand Taddei, dafs Guajakpulver durch Zusammenreiben mit Pflanzenleim und mit, Pflanzenleim enthaltendem, Mehl blau wird. Planche fand, dafs wenn man von den frischen Wurzeln mehrerer Pflanzen transverselle Scheiben schneidet und darauf Guajaktinctur tropft, sie auch bei Ausschlufs der Luft blau werden. Diefs zeigte sich mit *Cochlearia Armoracia, Symphytum officinale, Leontodon Taraxacum, Cichorium Intybus,* deren ausgepreſster Saft gleichfalls davon blau wurde, *Eryngium campestre, Iris germanica, Nymphaea alba, Solanum tuberosum, Inula Helenium, Daucus Carota, Glycyrrhiza glabra, Brassica Napus, Arcticum Lappa, Colchicum autumnale, Saponaria officinalis, Fumaria off., Rumex Acetosa, Scorzonera hispanica, Borago off., Angelica Archangelica* und *Allium Cepa.* Diese Wurzeln verlieren ihre färbende Eigenschaft sowohl beim Erhitzen bis $+100°$, als auch beim Trocknen. Die Wurzeln von *Polypodium Filix Mas, Rumex acutus, Fragaria Vesca* u. a. zeigten diese Wirkung nicht. Arabisches Gummi, in kaltem Wasser

Digitized by Google

ufgelöst, erzeugt die blaue Farbe nur bei Zutritt der Luft, nicht aber, wenn es in kochendheifsem aufgelöst st; Traganthgummi macht, weder kalt noch warm, blau. Eine Guajaktinctur, welche lange in schlecht verschlossenen Gefäfsen gestanden, hat ihre blaumachende Eigenschaft verloren. Auch Milch färbt die Tinctur blau, verliert aber diese Eigenschaft durch Aufkochung, ohne sie beim Erkalten wieder zu bekommen, selbst nachdem sie durch Einpressen mit atmosphärischer Luft gesättigt worden ist. Das beim Aufkochen der Milch Abdestillirende färbt die Tinctur nicht. Wird Milch mit Alkohol gefällt, so bläuet nicht die Molke, sondern blofs der Niederschlag; aber diese Eigenschaft geht durch Auspressen des Alkohols verloren. Auch durch Zusammenkneten mit Seife wird Guajakpulver blau, aber durch Zusatz von gepulverten trocknen Wurzeln wird diese Wirkung verhindert.

Das Guajakharz gehört zu den wirksameren Heilmitteln, und wird daher viel in der Heilkunde angewendet. Es wird nicht selten durch Zusammenschmelzen mit Colophon verfälscht, was sich leicht bei der Auflösung in kaustischem Kali entdecken läfst, worin sich das reine Guajakharz klar, das colophonhaltige aber trübe auflöst, so lange nämlich die Flüssigkeit freies Kali enthält, worin das Colophonkali schwer löslich ist.

Gummilack wird von *Ficus indica* und *religiosa*, so wie von *Rhamnus Jujuba* erzeugt, indem ein Insect, *Coccus Ficus*, Stiche in die kleineren Zweige oder Aeste des Baumes macht, wonach das Harz als eine milchichte Flüssigkeit ausfliefst. In dieser gehen die Geschlechtsverrichtungen des Insectes vor, und die rothgefärbten Weibchen bleiben darin eingeschlossen zurück, worauf die Masse allmählich erhärtet. Die mit Harz und der Coccusbrut umklebten, und alsdann abgeschnittenen Zweige bekommen den Namen Stocklack (vom englischen Stick-lac), *Lacca in ramulis* oder *baculis*. Diese Masse wird gröblich zerstofsen und die Holzstücke weggenommen, worauf die von dem Insecte herrührende rothe Farbe durch Kochen mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem

Digitized by Google

Natron ausgezogen wird, wodurch rothe Farben entstehen, die ich weiter unten beim Farbstoff der Coccusarten anführen werde. Die so ausgekochten Körner werden nun Körnerlack (englisch Seed-lac), *Lacca in grano* genannt. Dieser wird dann geschmolzen, durch einen langen und schmalen leinenen Beutel geseiht, und die geschmolzene, durchfliefsende, zähe Harz auf Pisangblättern *(Musa paradisiaca)* aufgefangen; während es noch weich ist, wird es zwischen zwei Blättern in dünne Scheiben gepreſst und bekommt nun den Namen Schellack (engl. Shell-lac), *Lacca in tabulis.* In allen diesen Formen, am gewöhnlichsten aber in der letzteren, kommt es in Handel. Es besteht hauptsächlich aus einem Harz, gemengt aber mit fremden Substanzen; im Schellack ist es am reinsten, enthält aber noch Farbstoff, eine gewisse Menge einer wachsartigen Substanz, und auch, wie man gefunden zu haben glaubt, Pflanzenleim. Hatchett hat die Menge der verschiedenen Bestandtheile in den verschiedenen Zuständen des Gummilacks zu bestimmen gesucht:

	Harz.	Farbstoff.	Wachs.	Pflanzenleim.	Schmutz.	Verlust.
Stocklack	68,0	10,0	6,0	5,5	6,5	4,0
Körnerlack	88,5	2,5	4,5	2,0	—	2,5
Schellack	90,5	0,5	4,0	2,8	—	1,8.

John hat, wie es scheint noch näher, das Bestandtheils-Verhältnifs des Körnerlacks untersucht. Er fand in 100 Theilen: Harz, wovon ein Theil in Aether unauflöslich, 66,65, eine von ihm Lackstoff genannte Substanz 16,7, Coccusfarbstoff 3,75, Extract 3,92, Stocklacksäure 0,62, durch Farbstoff geröthete Insectenhäute (Chitin) 2,08, wachsartiges Fett 1,67, Salze (stocklacksaures und schwefelsaures Kali, Kochsalz und Knochenerde) 1,04, eingemengter Sand und Erde 0,62, Verlust 3,96.

Von diesen Bestandtheilen ist das Harz der hauptsächlichst anwendbare. Man erhält es durch Auflösung des Gummilacks in kaltem Spiritus und Abfiltriren des zu-

Digitized by Google

rückgebliebenen, graugelben, pulverigen Rückstandes. Aus der Auflösung ausgeschieden und geschmolzen, ist es braun, durchscheinend, hart, spröde und von 1,139 spec. Gewicht. Beim Erhitzen schmilzt es und ist dickflüssig; riecht dabei aromatisch. Von Alkohol wird es in allen Proportionen aufgelöst; aber in Alkohol von einem gewissen Wassergehalt erweicht es und geht, ohne sich aufzulösen, zusammen. Nach John's Versuchen besteht es aus zwei Harzen, von denen das eine in Alkohol, Aether und flüchtigen und fetten Oelen leicht auflöslich ist, während das andere sich in kaltem Alkohol schwer, und in Aether und flüchtigen Oelen gar nicht auflöst. Zu concentrirten Säuren verhält es sich wie die Harze im Allgemeinen. Dagegen löst es sich leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure auf. Das Gummilackharz verbindet sich begierig mit Salzbasen. Wird Gummilack mit einer Auflösung von kaustischem Kali digerirt, so löst es sich auf, und es verschwindet zuletzt der alkalische Geschmack der Auflösung gänzlich. Dieselbe ist nach dem Filtriren dunkelroth und trocknet zu einer durchsichtigen, klaren, rothbraunen und glänzenden Masse ein, die mit Leichtigkeit sowohl von Wasser als von Alkohol aufgenommen wird. Sie hat einen bitteren und balsamischen Geschmack, und ihre Auflösung wird nicht von überschüssigem Alkali gefällt. Wird Gummilack mit einer Auflösung von Pottasche gekocht, so schmilzt es darin, und das Alkali zieht einen Theil seines Farbstoffs aus. Wird das Kochen lange genug fortgesetzt, so verwandelt sich das geschmolzene Harz in Gummilack-Kali, das sich aber nicht im Geringsten in der concentrirten Lauge auflöst, und welche nach dem Erkalten durch Uebersättigung mit Säure gröfstentheils die Farbe verliert, ohne dafs sich etwas ausscheidet. Das Harz dagegen, mit kaltem Wasser von anhängender Mutterlauge befreit, löst sich leicht in kochendem Wasser auf, und bleibt, wenn es nicht allzusehr mit kohlensaurem Kali verunreinigt ist, aufgelöst; im anderen Fall gesteht es beim Erkalten. Zu Natron verhält sich das Gummilack wie zum Kali. Wird Gummi-

Digitized by Google

lack in einem verschlossenen Gefäfse mit wenigem concentrirten Ammoniak übergossen und 12 Stunden lang an einem warmen Ort gelassen, so quillt das Harz zu einem gelatinösen Klumpen auf, der sich nachher vollkommen in warmem Wasser auflöst, mit Hinterlassung von Wachs und Insectendecken, die man abfiltriren kann. Wird diese Auflösung abgedampft, so concentrirt sie sich immer mehr, ohne gefällt zu werden, und hinterläfst nach völligem Eintrocknen eine durchsichtige, harte Substanz, welche dem Gummilack ähnlich und in Wasser unauflöslich ist. Sie besteht aus Harz, verbunden mit einer geringeren, aber bestimmten Quantität Harz, und unterscheidet sich von dem ammoniakfreien Harz dadurch, dafs sie durch längeres Benetzen mit Wasser wie Leim aufquillt, ohne sich aber aufzulösen. — Mischt man zu einer Auflösung von Salmiak Gummilack-Kali, so entsteht ein Niederschlag, der auf das Filtrum genommen und von den Salzen mit kaltem Wasser, worin er fast *unauflöslich* ist, ausgewaschen werden kann. Wird aber dieser Niederschlag nach gehörigem Auswaschen bei + 50° bis 60° mit Wasser digerirt, so löst er sich vollständig auf und ist neutrales Gummilack-Ammoniak. Nach längerer Zeit gelatinirt die Auflösung. Die Auflösung des Gummilacks in Ammoniak kann als eine Art Lackfirnifs für solche Gegenstände angewendet werden, die nur kurze Zeit, z. B. nicht länger als eine bis zwei Stunden, dem Wasser ausgesetzt werden. Sie läfst einen sehr glänzenden Ueberzug zurück, der sich schleifen und poliren läfst, und der durch Zusatz von Terpenthin-Ammoniak weniger Neigung hat, mit der Zeit Sprünge zu bekommen.

Die alkalischen Auflösungen des Gummilacks haben alle eine viel dunklere Farbe, als die Auflösung in Alkohol. Die Ursache hiervon ist die Reaction des Alkali's auf den Farbstoff. Diese Farbe kann aber zerstört werden, wenn man in eine alkalische, mit Gummilack gesättigte Auflösung Chlorgas leitet, wodurch die Farbe des Harzes, in dem Augenblick, wo es sich von der Base trennt, zerstört wird. Der Niederschlag, wenn er so

Digitized by Google

lange in der Flüssigkeit gelassen wird, bis diese einen Ueberschufs von Chlor enthält, ist ganz weifs, und bleibt es auch nach dem Auswaschen und Trocknen *). Von Alkohol wird es mit schwach hellgelber Farbe aufgelöst, mit Zurücklassung einer unten zu erwähnenden Substanz. Diese Auflösung in Alkohol giebt einen vortrefflichen hellen Firnifs, wenn sie, wie ich bei den Firnissen anführen werde, mit Terpenthin und Mastix versetzt wird. Wird Gummilack aus seinen alkalischen Auflösungen durch eine Säure gefällt, so entsteht ein flockiger, graubrauner Niederschlag, der beim Trocknen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, zu einer zusammenhängenden Masse mit glasigem Bruch zusammenbackt, die aber lange weich und biegsam bleibt, und eine Verbindung von Gummilackharz mit Wasser ist. Beim Schmelzen geht Wasser unter Aufblähen weg. Dieser Niederschlag löst sich ohne Rückstand in Alkohol auf.

Das Gummilack löst sich, mit Hülfe von Wärme, sehr leicht in einer Auflösung von Borax auf.

Den von John so genannten Lackstoff erhält man, wenn Gummilack in kaltem Spiritus aufgelöst, und der Rückstand zuerst mit Wasser und nachher mit warmem Alkohol, welcher das Wachs auflöst, behandelt wird, worauf man das Unaufgelöste von den Insectentheilen abschlämmt. Er bildet eine gelbliche, durchscheinende Masse, die in der Wärme, ohne zu schmelzen, erhärtet und in kochendem Wasser erweicht. Getrocknet, wird er braun, hart und scharf. Er löst sich nicht in Aether auf, welcher, so wie Alkohol, denselben nur zu einer farblosen, gallertartigen Substanz aufweicht. Versucht man, ihn zu schmelzen, so zersetzt er sich, raucht und verbreitet den eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch des Gummilacks. Er ist schwerer als Wasser, und giebt bei der Destillation, nach John, kein Ammoniak. Mit Salpeter-

*) Ein durch Säure gefälltes Gummilack wird höchst unvollkommen von Chlor gebleicht. Das Bleichen mufs, wenn es gelingen soll, gerade in dem Augenblick, als sich das Harz ausscheidet, geschehen.

Digitized by Google

säure giebt er Oxalsäure und keine bittere Substanz. Im Kochen wird er von kaustischem Alkali mit hellgelber Farbe aufgelöst und daraus durch Säuren niedergeschlagen. Der Niederschlag hat alle Charaktere des Gummilackharzes und ist in Spiritus auflöslich. Aus diesem Grunde erhält man diese Substanz nicht beim Auflösen von Gummilack in Alkali; denn das aus dieser Auflösung durch Säuren gefällte Harz löst sich vollständig und ohne Rückstand in Alkohol auf. Wird dagegen die Auflösung in Alkali durch in die Flüssigkeit geleitetes Chlorgas gefällt und das gebleichte Harz dann mit Alkohol behandelt, so läfst der Alkohol eine grofse Menge dieser Substanz in ganz reinem und farblosem Zustand in Gestalt von gelatinösen Klumpen zurück, die jedoch beim Trocknen braun werden, und durch Behandlung mit Alkali wieder die Eigenschaften des Gummilackharzes annehmen.

Das sogenannte Wachs erhält man am besten beim Auflösen von Gummilack in Alkali, wobei es in Gestalt einer weifsen, pulverigen, nach dem Trocknen erdig erscheinenden Substanz zurückbleibt. Es wird von kochendem Alkohol aufgelöst, und diese Auflösung gesteht beim Erkalten zu einer halbdurchsichtigen Gallert. Es verbindet sich nicht mit Alkali, wovon selbst die concentrirte und kochende Auflösung nur sehr wenig aufnimmt, das Säuren wieder unverändert niederschlagen. Es schmilzt zu einem klaren gelben Liquidum, welches beim Erstarren undurchsichtig wird. Im luftleeren Raum destillirt es unverändert über; bei Zutritt der Luft zersetzt es sich etwas, indem sich zugleich ein in Alkohol unauflösliches brenzliches Oel bildet. Auf Papier geschmolzen, macht es einen Fettfleck. Seine Eigenschaft, sich nicht mit Alkali zu verbinden, unterscheidet es vom Wachse.

Die Anwendung des Gummilacks, auch abgesehen von der des darin enthaltenen Farbstoffs, ist sehr grofs. Es macht die Basis des Siegellacks aus, wozu es sich deshalb vorzugsweise vor anderen Harzen eignet, weil es hart ist ohne zugleich spröde zu sein. Das beste rothe Siegellack wird bereitet, indem man 48 Th. Schellack

bei

Digitized by Google

bei einer sehr gelinden Hitze mit 19 Th. venetianischem Terpenthin und 1 Th. Perubalsam zusammenschmilzt, und hierzu 32 Th. geschlämmten Zinnober einrührt, wozu man gewöhnlich eine hochrothe, besondere schöne, und deshalb Lackzinnober genannte Sorte anwendet. Die bis zu einem gewissen Grad erkaltete Masse wird entweder zu runden Stangen gerollt oder in Formen von Messing gepreſst. Zu den schlechteren Siegellacksorten wird ein groſser Theil des Schellacks durch Colophon und der Zinnober durch ein Gemenge von Mennige und Kreide ersetzt. Das beste schwarze Siegellack wird aus 60 Th. Schellack, 10 Th. Terpenthin und 30 Th. geschlämmtem Beinschwarz gemacht, wozu man, des Geruches wegen, etwas Storax und Ambra setzt. Gelbes Siegellack erhält man aus 60 Th. Schellack, 12 Th. venetianischem Terpenthin, 24 Th. Chromgelb, oder, in Ermangelung desselben, Casseler Gelb und 1 Th. Zinnober. Blaues wird durch Einmengung von Bergblau oder Kobaltblau, und grünes durch Einschmelzen von Berggrün oder durch die Verbindung des Lackharzes mit Kupferoxyd gemacht. Das älteste bekannte, aus wirklichem Siegellack bestehende Siegel stammt, nach Scholtz, von 1553 her, und die erste gedruckte Nachricht darüber ist von Garcia ab Orto, vom Jahre 1563 *).

Das Gummilack ist sowohl für sich, als nach dem Schmelzen und Vermischen mit etwas gebeuteltem Ziegelmehl, und zu Stangen geformt, ein gutes Mittel um Stein, Porzellan, Fayence u. dergl. zusammmenzukitten. Die zu kittenden Stücke werden gelinde erwärmt, so daſs das Lack, wenn es darauf gestrichen wird, schmilzt, worauf sie zusammengefügt und so bis nach dem Erkalten zusammengehalten werden. Es hält vortrefflich, so lange das Gekittete nicht erwärmt wird. Das Gummilack ist ein Hauptbestandtheil der meisten Lackfirnisse, weshalb man auch

*) Das Siegelwachs in den Blechdosen der Pergamentbriefe besteht aus 15 Th. venetianischem Terpenthin und 5 Th. Baumöl, zusammengeschmolzen mit 80 Th. Wachs, und mit geschlämmter Mennige gefärbt.

Digitized by Google

einen Ueberzug mit einem solchen Firniſs Lackirung nennt. Ich werde weiter unten einige Vorschriften zu solchen Firnissen mittheilen. Auch in der Medicin ist das Gummilack angewendet worden.

Jalappenharz wird durch Ausziehen der Jalappenwurzel *(Convolvulus Jalappa)* mit Alkohol, Vermischen der Tinctur mit Wasser und Abdestilliren des Alkohols erhalten. Es ist auswendig grüngelb und matt, im Bruch gelbbraun und wenig glänzend, undurchsichtig, spröde, schmeckt scharf und bitter, zumal hinten im Schlund, und riecht beim Reiben oder Erwärmen wie Jalappenwurzel. In Alkohol ist es leicht auflöslich. Wird diese Auflösung mit Blutlaugenkohle digerirt und filtrirt, so verliert sie, nach Martius, den gröfsten Theil ihrer Farbe, bleibt nur gelblich und giebt, wenn das Aufgelöste abgeschieden wird, ein Harz, welches nach dem Schmelzen gelb ist. Aether löst 0,3 davon auf, und dieses bleibt nach dem Abdampfen des Aethers als ein dunkelbraunes, schwierig ganz zu trocknendes Harz zurück, welches von kaustischem Natron aufgelöst und daraus nicht durch Schwefelsäure gefällt wird. Der in Aether unauflösliche Theil wird, nach dem Auflösen in Natron, von Schwefelsäure mit gelber Farbe gefällt. Es besteht also aus zwei mit einander vermischten Harzen. Es ist gänzlich, sowohl in Essignaphtha als auch in Essigsäure, auflöslich. In fetten und flüchtigen Oelen ist es unauflöslich. In seinen Verbindungen mit Basen hat es eine sehr geringe Sättigungscapacität, 1,01, nach Unverdorben's Versuchen.

Das Jalappenharz wird wegen seiner purgirenden Kraft in der Medicin angewendet. Es wird bisweilen mit Colophon verfälscht.

Ladanum überzieht als ein schmieriges, wohlriechendes Harz eine auf Candia und in Syrien wachsende Pflanze, *Cistus creticus*. Es ist dunkelbraun, weich, erhärtet aber allmählich, hat 1,186 spec. Gewicht, einen angenehmen Geruch und bitteren Geschmack. Eine schlechtere Sorte kommt in gedrehten Kuchen zu uns, ist mit eisenhaltigem Sand gemengt, ohne Geruch, und taugt nichts.

Digitized by Google

Das Ladanum wird zu Pflastern, Salben und zu Räucherpulver gebraucht.

Mastix wird durch Einschnitte in den Stamm und die Aeste von *Pistacia Lentiscus*, auf den Inseln im Archipelagus, besonders auf Chios, gewonnen. Es kommt in kleinen, gelblichen, halb durchscheinenden Körnern zu uns, erweicht zwischen den Zähnen, schmeckt schwach aromatisch und etwas bitter, und hat einen schwachen, aber angenehmen Geruch; auf glühenden Kohlen riecht es stärker. Sein spec. Gewicht ist 1,074. Das Mastix besteht aus zwei Harzen, von denen das eine in wasserhaltigem Alkohol auflöslich, das andere darin unauflöslich ist. Letzteres beträgt zwischen $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{12}$. Das in Alkohol aufgelöste Harz wird von Chlor in Gestalt einer zähen, elastischen Masse gefällt, das sich wie der unauflösliche Theil verhält. Letzterer, der bei der Auflösung in Spiritus zurückbleibt, ist dann weifs, weich und zähe, so dafs er sich in lange Fäden ziehen läfst, wird aber durch Trocknen und Schmelzen durchsichtig und gelblich, wie Mastix, und läfst sich dann pulvern. Es verhält sich im Allgemeinen wie das Copalharz. Es wird von wasserfreiem Alkohol, Aether und Terpenthinöl aufgelöst, in welchen auch das gemengte Harz auflöslich ist. Wird der in wasserhaltigem Alkohol unauflösliche Theil gepulvert und lange auf einer warmen Stelle gelassen, so wird er zuletzt im Spiritus auflöslich. Einige Chemiker glaubten diesem Theil vom Mastix einen besonderen Namen geben zu müssen, und haben ihn Masticin genannt, was indessen auch für das auflöslichere Harz nothwendig einen besondern Namen voraussetzt. Das gemengte Harz verhält sich zu Schwefelsäure, Salpetersäure und Alkali, wie Colophon, und seine Sättigungscapacität ist, nach Unverdorben, 2,8.

Das Mastix macht einen Bestandtheil von Pflastern, Salben, Räucherpulver und Firnissen aus. Von Vielen, zumal von den Frauen in der Türkei, wird es gekaut, um das Zahnfleisch zu stärken und dem Athem einen angenehmeren Geruch zu ertheilen.

Sandarach oder Wachholderharz, schwitzt von selbst,

Digitized by Google

besonders in den warmen Ländern, aus dem Wachholderstrauch, *Juniperus communis*, und findet sich nicht selten in den Ameisenhaufen. Nach Broussonet soll indessen das meiste Sandarach von *Thuja articulata* kommen. Es kommt in kleinen, blafsgelben, durchscheinenden, glänzenden, harten und spröden Körnern vor, die nicht, wie Mastix, zwischen den Zähnen erweichen, bitter balsamisch schmecken und einen schwachen Terpenthingeruch haben. Auf glühenden Kohlen verbreitet es einen angenehmen Geruch. Sein spec. Gewicht ist 1,05 bis 1,09. Es schmilzt leicht und ist in Alkohol vollständig auflöslich. Zu Schwefelsäure, Salpetersäure und Alkali verhält es sich wie Harz im Allgemeinen. Seine Sättigungscapacität fand Unverdorben zu 0,92, und ist also eine der geringsten.

Bei manchem Sandarach fand Giese, dafs kalter Alkohol ein anderes Harz unaufgelöst lasse, welches in Aether auflöslich und daraus durch Alkohol fällbar ist, und nach dem Abdampfen des Aethers in Gestalt eines kreideähnlichen Flecks zurückbleibt. So wie es nach der Auflösung des Sandarachs und Schmelzen des Rückstandes zurückbleibt, ist es weifsgrau, spröde, leicht zu pulvern, und verhält sich zu Säuren und Alkalien wie Harze im Allgemeinen; er nannte es Sandaracin. Gewöhnlich ist es nicht vorhanden.

Das Sandarach wird zu Pflastern, Salben, Räucherpulver und Firnissen gebraucht.

Storax, durch Einschnitte von *Styrax officinalis* in Syrien und Arabien. Der im Handel vorkommende ist in Ochsenblasen enthalten und bildet ungleich grofse Stücke, mit braunen und weifsen Flecken im Bruch, von angenehmem Vanillegeruch und aromatischem Geschmack. In der Wärme erweicht er leicht. Er enthält ein flüchtiges Oel, das sich nicht mit Wasser abdestilliren läfst. Er wird als Riechmittel zu verschiedenen theils pharmaceutischen, theils anderen Präparaten gebraucht; man bekommt ihn selten rein. Statt desselben kommt ein Gemenge von Storax, Benzoë, Perubalsam und Sägespähnen,

Digitized by Google

unter dem Namen *Styrax Calamita* vor, welches nur zu Räucherkerzen und Rauchpulver tauglich ist.

Takamahak, wovon es zwei Arten giebt. Die eine kommt von Bourbon und Madagascar, und wird von *Calophyllum Inophyllum* gewonnen. Es ist in Kürbis- oder Muschelschaalen verwahrt und mit Binsen bedeckt. Es ist gelb, durchscheinend, klebrig, zwischen Grün und Roth spielend, von angenehmem, lavendelartigem Geruch und bitterem gewürzhaften Geschmack. Es kommt selten im Handel vor. Das andere kommt aus Westindien, und wird, nach Einigen von *Fagara octandra*, nach Anderen von *Populus balsamifera* gewonnen. Es ist hellbraun, undurchsichtig, spröde und leicht schmelzbar. Sein spec. Gewicht ist 1,046. Es riecht angenehm und schmeckt gewürzhaft. Von Alkohol wird es unvollständig aufgelöst, vollkommen aber von Aether und fetten Oelen. Das ostindische wird von Alkohol ohne Rückstand aufgelöst. Zu den Säuren verhält es sich wie die Harze im Allgemeinen, giebt aber nicht mit Salpetersäure die Art von Gerbstoff, welche die Leimauflösung fällt, sondern nur die, welche Metallauflösungen niederschlägt. Wird von Alkalien leicht aufgelöst. In der Medicin ist es zu Pflastern angewendet worden.

Harzfirnisse.

Ein grofser Theil dieser Harze wird zu Firnissen angewendet, und man löst sie zu diesem Endzweck entweder in Alkohol, oder in Terpenthinöl, oder in Terpenthinöl und zugleich einem trocknenden fetten Oel auf. Die Anwendung dieser Firnisse beruht auf dem Umstande, dafs nach Verdunstung des Auflösungsmittels ein Häutchen von Harz zurückbleibt, welches die damit überzogene Fläche glänzend macht, und sie vor Feuchtigkeit und Nafswerden schützt.

Weingeistfirnisse gerathen immer am besten, wenn sie mit wasserfreiem Alkohol gemacht werden; sie trocknen schneller und widerstehen vollkommen selbst der

Digitized by Google

Einwirkung von schwachem Spiritus. Man bereitet sie sonst gewöhnlich mit Spiritus von 0,833 spec. Gewicht. Wenn Alkohol Harze auflöst, so werden sie gewöhnlich zuerst weich und kleben zusammen, wodurch die Einwirkung des Auflösungsmittels viel langsamer von statten geht. Man verhindert dieſs auf die Weise, daſs das gröblich zerstoſsene Harz mit ungefähr $\frac{1}{3}$ seines Gewichts grobem Glaspulver genau gemengt wird, welches sowohl das Zusammenbacken des Harzes als auch sein Ankleben an den Boden des Gefäſses verhindert. — Ferner kann es der Fall sein, daſs das zurückbleibende Harzhäutchen nach dem Trocknen Risse bekommt oder gepulvert wird, da wo es ein Stoſs trifft. Diesem beugt man durch einen Zusatz von venetianischem Terpenthin vor, welcher dem Harzüberzug eine gewisse Weichheit ertheilt, die sich freilich mit der Zeit verliert, so daſs der Terpenthin im Allgemeinen nichts weiter thut, als daſs er die Zeit des Eintrocknens, von wo an der Firniſs Sprünge bekommen würde, verzögert. Man thut deshalb besser, statt seiner verdicktes Leinöl in Alkohol aufzulösen, und diese Auflösung in einer richtigen Quantität statt des Terpenthins oder zugleich mit diesem anzuwenden. Aber es ist nothwendig, davon nicht so viel zuzusetzen, daſs der Harzüberzug nach der Verdunstung des Alkohols klebrig bleibe.

Zu farblosem Firniſs nimmt man 6 Th. Sandarach, 3 Th. Mastix, 1 Th. Elemi, $\frac{1}{4}$ venetianischen Terpenthin, 4 Th. Glaspulver und 32 Th. Alkohol. Nach geschehener Auflösung wird der Firniſs durch Papier geseiht. Eine andere Vorschrift ist: 12 Th. Sandarach, 4 Th. Elemi, 2 Th. Anime, 1 Th. Campher und 64 Th. Alkohol. Dieser ist hart, nicht biegsam und nur auf harten Gegenständen, wie Dosen, Futteralen u. dergl., anwendbar.

Die farblosesten Firnisse erhält man von Copal, der in Aether aufgequollen und in heiſsem Alkohol aufgelöst ist, welchen letzteren man auf die beim Copal erwähnte Weise in kleinen Antheilen zusetzt. Der zurückbleibende Harzüberzug hat keine bemerkbare Farbe. Einen anderen, aber sichtbar gelblichen Firniſs erhält man durch Auf-

Digitized by Google

lösen von geschmolzenem Copal und etwas Terpenthin in wasserfreiem Alkohol.

Einen Stich in's Braune abgerechnet, ist der beste Firniſs der gewöhnliche Gummilack-Firniſs, aus 6—8 Th. Schellack, 3—4 Th. Sandarach, 1 Th. venetianischem Terpenthin, 4 Th. Glaspulver und 60 Th. Alkohol. Andere nehmen 8 Th. Schellack, 8 Th. Sandarach und 4 Th. Mastix auf 80 Th. Alkohol. Der letztere eignet sich gut zu Messingarbeiten. Wird das Gummilack vorher durch Chlor gebleicht, so wie ich es bei diesem Harze anführte, so wird auch dieser Firniſs fast farblos.

Terpenthinfirniſs, farblosen, erhält man aus 24 Th. Mastix, 3 Th. venetianischem Terpenthin, 1 Th. Campher, 10 Th. zerstoſsenem Glas und 72 Th. rectificirtem Terpenthinöl. Wird auf Oelmalereien, Karten, Zeichnungen und Kupferstichen angewendet, nachdem das Papier vorher mit einer Auflösung von Hausenblase überzogen worden ist, um das Durchschlagen des Firnisses zu verhindern.

Ich habe schon beim Copal die Bereitung von Terpenthinfirniſs mit geschmolzenem Copal angeführt.

Dunklere Terpenthinfirnisse erhält man durch gemeinschaftliches Auflösen von Gummilack und Colophon in dem 3 bis 4fachen Gewichte Terpenthinöl.

Diese Weingeist- und Terpenthin-Firnisse kann man dann färben: gelb, mit Curcuma, Orlean, Saffran, Gummigutt; roth, mit Drachenblut, Cochenille, Sandelholz, Safflor, Alkannawurzel; grün, mit essigsaurem Kupferoxyd, und Terpenthinfirnisse mit dem Niederschlag, der durch Zersetzung der Verbindung des Harzes mit Kali durch ein Kupferoxydsalz entsteht, welchen man abscheidet, trocknet und im Firniſs auflöst. Im Uebrigen kann man alle undurchsichtige Farben durch Einmischung einer geriebenen Farbe, wie Zinnober, Indigo, Berlinerblau, Chromgelb, bereiten, die aber hierzu geschlämmt sein müssen. Der sogenannte Goldfirniſs wird aus 8 Th. Körnerlack, 8 Th. Sandarach, 4 Th. venetianischem Terpenthin, 1 Th. Drachenblut, $\frac{1}{4}$ Curcuma, $\frac{1}{4}$ Gummigutt und

Digitized by Google

64 Th. Terpenthinöl bereitet. Mit Alkohol wird er zu 4 Th. Körnerlack, 4 Th. Sandarach, 4 Th. Mastix, 4 Th. Elemi, 1 Th. Drachenblut und 192 Th. Spiritus von 0,85 gemacht. Dieser letztere Firniſs ist roth und muſs daher mit Gelb versetzt werden, was man so bewirkt, daſs man einen gleichen Firniſs, aber statt mit Drachenblut, mit eben so viel Gummigutt bereitet, und will man einem Gegenstand einen goldähnlichen Ueberzug geben, so versucht man, welches Verhältniſs beim Vermischen der beiden Firnisse sich am besten hierzu eignet. — Man kann Messing vortrefflich dem matten Golde ähnlich machen, wenn man seine Oberfläche einige Secunden lang durch ein Gemische von 6 Th. salzsäurefreier Salpetersäure und 1 Th. Schwefelsäure corrodiren läſst, unmittelbar darauf in einer warmen gesättigten Auflösung von Weinstein wäscht, und darauf bis zur völligen Trockenheit mit trockenen Sägspähnen abreibt; dann streicht man den Firniſs mit einem Pinsel auf und trocknet das Messing in der Wärme. Alle messingene Instrumente zu physikalischem oder mathematischem Behuf müssen gefirniſst werden, wenn das Metall vor Einwirkung der Luft geschützt bleiben soll.

Das Lackiren hat, auſser seiner schützenden Eigenschaft gegen die Einwirkung des Wassers, auch zum Zweck, eine glatte und glänzende Oberfläche zu machen. Bei Metall hat man dieſs schon durch die durchscheinende Politur des Metalles; aber auf Holz oder bei einer undurchsichtigen Lackirung muſs die vom Firniſs gebildete Oberfläche polirt werden. Man streicht dann den Firniſs so viel Mal über, daſs der Ueberzug eine bemerkliche Dicke bekommt, streicht aber nicht eher von Neuem auf, als bis jedesmal der vorige Ueberzug gut getrocknet ist. Dann schleift man ihn, nach mehrtägigem Trocknen, mit Oel und Trippel ab, so, daſs die Oberfläche vollkommen eben wird, worauf man durch Reiben mit Puder polirt, bis daſs er vollen Glanz erlangt hat. Mahagoni-Tische und ähnliche Gegenstände von Holz werden lackirt, nachdem die Oberfläche des Holzes mit Bimstein abgeschliffen und dann mit Trippel und Leinöl polirt worden ist, auf die

Digitized by Google

Art, daſs man ein Stück nach dem anderen vom Holze mit einem Gemenge von ganz wenig Leinöl mit Gummilack-Firniſs reibt, bis es vollkommen glänzend geworden ist. Bei diesem Reiben trocknet der Firniſs ein und wird polirt. Der Ueberzug wird dünn, kostet aber nicht viel Firniſs und läſst sich leicht wieder ausbessern, wenn er abgenutzt ist.

Extracte und extractförmige Stoffe.

Wird eine getrocknete Pflanze mit warmem Wasser übergossen und damit digerirt, so lösen sich ihre auflöslichen Stoffe auf, und wird diese Auflösung nachher abgedampft, so bleibt eine braune, gewöhnlich dicke und weiche Masse zurück, die man Extract nennt. Dieses Extract enthält in den meisten Fällen Zucker, Gummi, verschiedene Salze, wie von Kali, Kalkerde mit Essigsäure, Aepfelsäure und bisweilen auch anderen Pflanzensäuren, gemengt auſserdem mit irgend einer der Pflanze eigenthümlichen Substanz, welche dem Extract gewisse Eigenschaften ertheilt, derentwegen es gerade bereitet wird. Man ist lange ungewiſs gewesen, ob nicht in den Pflanzen ein für alle gemeinschaftlicher Stoff enthalten sei, der sowohl in Wasser als in Spiritus auflöslich wäre, und die Eigenschaft hätte, beim Abdampfen des Auflösungsmittels sich zu verdicken und zuletzt die zähe Masse zu bilden, welche wir Extract nennen. Scheele nannte ihn *Materia saponacea*, welchem auch Hermbstädt folgte, bis Vauquelin ihn Extractivstoff nannte, und, als dessen charakterisirende Eigenschaften, einige Verhältnisse bestimmte, die sich bei Pflanzenextracten zeigen, wenn sie hinsichtlich ihrer chemischen Natur auch noch so ungleichartig sind. Sie werden nämlich in Berührung mit der Luft allmählich verändert. Wenn auch die aufgelösten extractiven Stoffe von Anfang an farblos sind, wie z. B. in den ausgepreſsten Pflanzensäften, so werden sie beim Abdampfen zuerst gelb, dann gelbbraun und zuletzt ganz dunkelbraun. Während dessen wird Sauerstoff aus der

Digitized by Google

Luft absorbirt und gleichviel Kohlensäuregas aus der Auflösung entwickelt, nach de Saussure's Versuchen. Bei fortgesetztem Abdampfen bekommt die Flüssigkeit eine braune Haut, sie wird durch ein braunes Pulver trübe und zuletzt, wenn sie die Consistenz von Extract erlangt hat, wird dieses klar, durchscheinend, braun, trübt sich aber beim Wiederauflösen in Wasser und setzt eine große Menge der braunen pulverförmigen Substanz ab. Wird das Extract verdünnt, so lange als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt und wiederum abgedampft, so zeigen sich dieselben Erscheinungen von Neuem, und dieſs dauert so lange, als noch etwas von den extractiven Stoffen übrig ist, worauf zuletzt Zucker und Gummi, wenn sie vorhanden sind, nebst Salzen in der Auflösung zurückbleiben. Chlor erzeugt augenblicklich eine Menge von jenem Niederschlag. Die gefällte und abfiltrirte Substanz hat man oxydirten Extractivstoff genannt; aber dieser Name bezeichnet eine unrichtige Vorstellung; denn bei der Bildung dieser Substanz verbindet sich kein Sauerstoff damit, ein Antheil ihres Kohlenstoffs verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft, und es bildet sich, nach de Saussure, aus dem Wasserstoff und Sauerstoff des Extracts eine Portion Wasser, so daſs die bei diesem Prozeſs entstehende braune Substanz an Kohlenstoff reicher wird, als sie zuvor war. Wir wollen sie daher den Absatz der Extracte *(Apothema)* nennen. Er ist in Wasser nicht unauflöslich, welches sich damit gelb, rothgelb oder roth färbt und ihn beim Abdampfen unverändert absetzt; er ist indessen in Wasser sehr schwer auflöslich und schon eine sehr geringe Menge davon färbt dasselbe. Von kochendheiſsem Wasser wird er in etwas gröſserer Menge aufgelöst, und diese Auflösung trübt sich beim Erkalten. In Alkohol löst er sich weit mehr als in Wasser auf, und leichter in kochendheiſsem, als in kaltem. Sein bestes Auflösungsmittel ist kaustisches Alkali, welches denselben in groſser Menge aufnimmt, und, damit gesättigt und concentrirt, eine dunkelbraune Auflösung bildet. Auch von kohlensauren Alkalien wird er aufgelöst, und aus diesen

Digitized by Google

uflösungen wird er durch Säuren gefällt. Er verbindet ch dabei mit der zum Fällen angewandten Säure, durch eren Gegenwart der Niederschlag die Eigenschaft bekommt, feuchtes Lackmuspapier zu röthen. Diese Eigenchaft desselben, sich begierig mit elektronegativen Körern zu verbinden und damit niederzuschlagen, erklärt großentheils die specifischen Ungleichheiten, welche diese Substanz, wenn sie aus verschiedenen Extracten niedergeschlagen ist, zeigt, indem sie sich beim Niederfallen mit einem Antheil der noch unzersetzten, oder einer dem Extracte eigenen freien Säure verbindet. So z. B. werden Eisensalze vom Absatz des Galläpfelextracts geschwärzt, werden aber grün von dem des Chinaextractes, des Tannenrinden-Extracts und des Extracts von ungebranntem Kaffee, was die Gegenwart eines Antheiles unzersetzter Substanz in chemischer Verbindung mit der durch Einwirkung der Luft gebildeten anzuzeigen scheint. Aus einigen Extracten wird der Absatz wenig gefärbt, aus anderen dunkelgelb, gelbbraun, roth oder dunkelbraun.

Die Absatz-Substanz gleicht in ihrem chemischen Verhalten sehr derjenigen, welche in der Dammerde, als letztes Glied der organischen Materien, zurückbleibt, welche wir Dammerdeextract nennen, und die von Einigen, durch eine unrichtige Vergleichung, Ulmin genannt worden ist.

Man bereitet die Extracte entweder aus trockenen oder aus frischen Pflanzen. Aus den trockenen erhält man sie entweder durch Infusion oder durch Auskochen. *a)* Infusion nennt man, wenn ein Pflanzentheil oder eine ganze zerschnittene Pflanze mit kochendheißem Wasser übergossen und an einer warmen Stelle, unter öfterem Umschütteln, stehen gelassen wird, wobei das warme Wasser das trockene Pflanzenskelett aufweicht und Alles auszieht, was es von auflöslichen Substanzen enthält. Die Flüssigkeit wird abgeseiht und das Unaufgelöste ausgepreßt, worauf es von Neuem mit warmem Wasser übergossen wird, um alles noch übrige im ausgepreßten Skelett Zurückgebliebene auszuziehen. Trockene pulverförmige Substanzen, die sich nicht unter der Presse behan-

Digitized by Google

deln lassen, muſs man auf die Art ausziehen, daſs m
sie in ein den Zuckerhutformen ähnliches Gefäſs, oder
einen Trichter mit unvollkommen verschlossener Oeffn
legt, und, nachdem die erste Infusion abgelaufen ist,
untere Oeffnung verschlieſst und frisches Wasser aufg
welches man nach 6 bis 8 Stunden wieder ablaufen l
womit man so lange fortfährt, als noch etwas aufg
wird. Diese verschiedenen Infusionen werden natü
immer schwächer und schwächer. Man dampft sie,
besten jede einzeln, in flachen Schaalen bei einer W
ab, wodurch sie nicht in's Kochen kommen, bis sie
selbe Concentration, wie die erste, erlangt haben, w
auf man sie zur gemeinschaftlichen Abdampfung mit e
ander vermischt. *b)* Die durch Auskochen der Pflanz
mit Wasser erhaltene Auflösung pflegt *man Decoct* z
nennen. Sie ist gewöhnlich gesättigter, als eine Infusio
mit der gleichen Menge Wassers wird, und enthält sehr
oft Substanzen, die beim Erkalten ihre Auflöslichkeit ver-
lieren, und daher das Decoct trüben. Viele Pflanzen er-
fordern ein lange anhaltendes Auskochen, wenn sie alles
in Wasser Auflösliche abgeben sollen. Sie müssen ge-
wöhnlich mehrere Male mit erneuertem Wasser ausge-
kocht werden, ehe alles ausgezogen wird. Im Uebrigen
behandelt man beim Abdampfen die Decocte eben so wie
die Infusionen. Das zur Bereitung von *Infusionen* und
Decocten dienende Wasser muſs Regenwasser oder destil-
lirtes Wasser und darf nicht Brunnenwasser sein, dessen
Gehalt an kohlensauren Erdsalzen oft wirksame Stoffe aus-
fällt und im Extract immer nicht unbedeutende Quanti-
täten der im Wasser vorhandenen anderen Salze zurück-
läſst. — Von frischen Pflanzen erhält man das Extract
durch Auspressung des Saftes und Abdampfung. Die
Pflanze wird in einem Mörser zu einer breiartigen Masse
zerstoſsen, und, wenn es nöthig ist, dabei mit etwas Was-
ser vermischt, worauf man das Ganze in einen leinenen
Sack bringt und auspreſst. Der durchlaufende Saft ist
trübe und nicht selten grünlich, theils von grünem Farb-
wachs, und theils von, während des Zerstoſsens, fein zer-

Digitized by Google

heiltem Skelett. Gewöhnlich wird er von dieser Trübung nicht abgeseiht, sondern durch Erhitzen bis zu +70° geklärt, indem das darin enthaltene Pflanzeneiweifs gerinnt, das Farbwachs und Theile vom Skelett umschliefst, und sich abseihen läfst, worauf die Flüssigkeit klar und farblos wird. Die abgesetzte grüne Masse pflegt man grünes Satzmehl oder *Faecula* zu nennen. Bisweilen fallen damit wirksame Theile aus dem Safte nieder, weshalb man sie, nach Abdampfung des Saftes bis zu dünnem Extract, demselben wieder beizumischen pflegt.

Bei Abdampfung dieser Infusionen, Decocte oder ausgepreſsten Säfte, erleiden die darin aufgelösten extractiven Stoffe bedeutende Veränderungen. Die sich über ihrer Oberfläche beständig umwechselnde Luft bewirkt darin einen bedeutenden Absatz, und die Gröfse dieser Veränderung vermehrt sich mit der Temperatur, so dafs, wenn man durch stärkere Hitze die Zeit des Aussetzens der Luft zu vermindern sucht, die Veränderung gröfser wird, als wenn man zum Abdampfen längere Zeit, aber eine gelindere Hitze nimmt. Oft ist es der Fall, dafs durch Unachtsamkeit bei der Bereitung ein solches Extract keine mehr von den Eigenschaften der Pflanze zurückbehalten hat, die man in dem Extract zu concentriren suchte. Gewöhnlich pflegt man bei der pharmaceutischen Bereitung dieser Extracte alle mit einander vermischten Auflösungen, oder zuerst die schwachen und nachher die zugemischten ersten oder stärksten, kochend abzudampfen, und das Kochen fortzusetzen, bis dafs der Rückstand Consistenz zu bekommen anfängt, worauf man das letzte auf die Art eindampft, dafs man die Masse in ein kleineres Gefäfs ausgiefst, und dieses in eine Pfanne mit kochendem Wasser stellt. Oft wird diefs versäumt und das Abdampfen über freiem Feuer oder auf dem Sandbad fortgesetzt, wo dann das Extract gewöhnlich auch angebrannt wird.

Wenn die Extracte die Wirksamkeit der Pflanze behalten sollen, so wird erfordert: 1) dafs man die Infusion oder das Decoct so concentrirt als möglich macht, und lieber einen Theil von wirksamer Substanz der Pflanze

Digitized by Google

ausgezogen wird, welche man, jedes für sich, zur dü-
nen Syrupsconsistenz abdampft, sie dann sehr genau e-
einander vermischt und zur Consistenz von dickem Ho-
abdampft. Dabei verbinden sich die Pflanzenstoffe e-
einander, so dafs die Masse homogen und durchsch-
nend wird, und das Harz aus dem Alkohol-Extract
sich wirklich in der Masse des wäfsrigen Extracts a-
Diese Extracte werden *spirituoso-aquosa* genannt.

In Destillationsgefäfsen einer höheren Temperatur a-
gesetzt, trocknen die Extracte zuerst aus, schmelzen da-
und blähen sich auf, wobei sie sich unter Entwickelu-
von brennbaren Gasen, brenzlichem Oel und einer bra-
nen sauren Flüssigkeit, die freie Essigsäure und bisweile-
etwas essigsaures Ammoniak enthält, zersetzen. Sie la-
sen eine poröse, aufgeblähte Kohle zurück, nach dere-
Verbrennung kohlensaures Kali und kohlensaure Kalkerde,
die gewöhnlich als pflanzensaure Salze in den Extracte-
vorhanden sind, zurückbleiben. Bisweilen findet man in
der Asche Spuren von Kupfer, Blei oder Zinn, welche
dann von den, zur Einkochung der Extracte gebrauchten
Gefäfsen herrühren; und es ist daher das Verbrennen die
sicherste Art, ausfindig zu machen, ob ein Extract durch
unachtsame Bereitung metallhaltig geworden sei.

Wird ein Extract in Wasser aufgelöst, und hierzu dann
Kochsalz oder ein anderes leicht auflösliches, nicht so leicht
zersetzbares Salz bis zur völligen Sättigung der Flüssigkeit
zugesetzt, so schlägt sich der gröfste Theil des aufgelösten
Extractes in Gestalt einer braunen, zähen Masse nieder.
Dieser Niederschlag wird nur dadurch bewirkt, dafs das
Salzwasser das Extract nicht aufgelöst halten kann, wel-
ches sich aber in reinem Wasser wieder auflöst.

Die Extracte sollten in luftdicht verschliefsbaren Ge-
fäfsen aufbewahrt werden; aber gewöhnlich hat man sie
in steinernen oder porzellanen, nur leicht mit aufgeleg-
tem Deckel oder mit übergebundener Ochsenblase be-
deckten Gefäfsen, wodurch die Luft nicht verhindert wird,
sich in gleichem Maafse, als ihr Sauerstoff vom Extract
verschluckt wird, umzuwechseln. Um sie vor Schimmel

zu

Digitized by Google

u bewahren, befeuchtet man ihre Oberfläche in dem Verwahrungsgefäfs mit etwas Alkohol.

Wir können die Extracte in drei Hauptklassen eintheilen: bittere, adstringirende, und narcotische und giftige.

A. Bittere Extracte.

Diese kann man wiederum eintheilen in rein bittere, *Extracta amara*, und in bittere.

α) Rein bittere werden zu pharmaceutischem Behuf bereitet aus Wermuth *(Artemisia Absinthium)*, aus dem zarten, frisch ausgeschlagenen Laub der Birken *(Betula alba)*, aus der Cascarillenrinde *(Croton Eluteria)*, aus den Spitzen des Tausendgüldenkrauts *(Erythraea Centaurium)*, aus den Chamillenblumen *(Matricaria Chamomilla)*, aus der Alantwurzel *(Inula Helenium)*, aus der Wurzel von *Gentiana lutea* und *purpurea*, aus der unreifen Schaale der Wallnüsse *(Juglans regia)*, aus dem Hopfen *(Humulus Lupulus)*, aus der Schaafgarbe *(Achillea Millefolium)*, aus dem Löwenzahn *(Leontodon Taraxacum)*, aus den Schöfslingen der Tannenzweige *(Pinus sylvestris)*, aus dem Baldrian *(Valeriana officinalis* und *Phu)* und anderen mehr.

Die Natur des bitteren Bestandtheiles in diesen Extracten ist sehr ungleich, aber seine chemischen Charactere sind bis jetzt noch so wenig der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, dafs wir darüber nur sehr wenig sagen können. Man nahm in denselben einen gemeinschaftlichen Bestandtheil an, den man *Principium amarum* nannte, und dessen Hauptcharakter in dem bitteren Geschmack und in einer heilsamen Wirkung auf den Magen, oder, wie man es nannte, in seiner magenstärkenden Kraft lag. Im Allgemeinen wird der bittere Stoff aus der filtrirten Auflösung des Extracts von Bleiessig gefällt, wodurch die Flüssigkeit farblos wird. In der Gentianawurzel ist eine Substanz enthalten, die krystallisirbar ist, und die ich weiter unten beschreiben werde. Sie hat einen bitteren Geschmack, ob sie aber den einzigen bitte-

Digitized by Google

ren Bestandtheil des Gentianaextracts ausmache, ist schw
zu sagen.

β) Bittere Extracte von Merkwürdigkeit sind f
gende:

Aloë, welche von den verschiedenen Species v
Aloë, nämlich *soccotrina*, *perfoliata* und *spicata* er
ten wird. Die besseren Arten werden durch Auspres
der Blätter, oder selbst durch freiwilliges Ausfliefsen
dem an der Spitze abgeschnittenen und umgekehrt au
hängten Blatte gewonnen, indem dieser Saft nachher
seiht und bei einer sehr gelinden Wärme zu einem E
tract abgedampft wird, das allmählich so erhärtet, d
es sich pulvern läfst. Im Handel kommen mehrere Arte
davon vor, nämlich *lucida*, *soccotrina* und *hepatica*, d
an verschiedenen Orten bereitet und nur wegen der F
bennüance unterschieden werden. Die sogenannte *Alo*
caballina wird durch Auskochen der Blätter gewonnen.

Die Aloë ist braun oder gelbroth, und hat einen sehr
bitteren Geschmack. Sie löst sich dem gröfsten Theile
nach in Wasser und in Alkohol auf. Wasser läfst eine
pulverförmige braune Substanz unaufgelöst zurück, die
sich in einem gewissen Grade in kochendem Wasser auf-
löst, sich aber beim Erkalten wieder gröfstentheils nie-
derschlägt. Diese Substanz backt zu einer weichen, in
der Wärme schmelzenden, in Alkohol, Aether und Alkal
leicht auflöslichen Masse zusammen. Aus diesem Grunde
hat man sie für ein Harz angesehen; aber Braconnot's
Versuche zeigen, dafs sie Absatz ist, verbunden mit einem
Antheil unzersetzten Extracts, die sich durch Digestion in
Wasser mit Bleioxyd von einander trennen lassen. Der
Absatz verbindet sich mit dem Bleioxyd, und das unver-
änderte Extract löst sich im Wasser auf. Aus dem Blei-
oxyd kann man vermittelst sehr verdünnter Salpetersäure,
welche das Oxyd auflöst, den Absatz in Gestalt eines
braunen Pulvers erhalten, welches in kaltem Wasser un-
auflöslich ist, kochendes Wasser gelbbraun färbt, schwie-
rig von Alkohol aufgelöst, und daraus durch Wasser nie-
dergeschlagen, und nach Verdampfung des Alkohols un-

Digitized by Google

verändert wieder erhalten wird. In Alkali ist es auflösich und wird daraus durch Säuren gefällt. Der Absatz verbindet sich dabei mit der Säure, so daſs man ihn wohl schwerlich anders, als durch Fällung mittelst eines Bleisalzes und Zersetzung des Niederschlags durch Schwefelwasserstoffgas, rein erhalten kann, indem man ihn dann mit Alkohol auszieht. Er brennt wie Zunder ohne Flamme und ohne zu schmelzen. Das unveränderte, in Wasser auflösliche Extract hat den Namen Aloëbitter bekommen. Es enthält noch eine kleine Menge Absatz aufgelöst, den man durch Digestion mit Bleioxyd abscheidet, worauf man die braune, an der Luft dunkler werdende Auflösung zur Trockne abdampft, die dabei ein gelbes, durchscheinendes, gummiähnliches Extract zurückläſst, welches bei gelinder Wärme schmilzt und einen saffranartigen, sehr bitteren Geschmack hat. Bei der Destillation gibt es eine saure Flüssigkeit, Spuren von Ammoniak enthaltend, ein dickes brenzliches Oel, und eine poröse Kohle, die nach völliger Verbrennung Spuren von Kali hinterläſst.

Die Auflösung der Aloë in Wasser wird, mehrere Monate für sich stehen gelassen, ohne zu schimmeln oder zu faulen, dick und dann stark von Galläpfelinfusion gefällt. Das Aloëbitter löst sich in wasserhaltigem Alkohol, aber weder in wasserfreiem Alkohol, noch in Aether auf. Mit Chlor giebt seine Auflösung in Wasser ein Coagulum, welches dem im Wasser unauflöslichen Theil der Aloë gleicht. Von kalter Schwefelsäure wird es ohne Veränderung aufgelöst. In kalter Salpetersäure löst es sich mit grünlicher Farbe auf, und in der Wärme bildet sich Aepfelsäure, Oxalsäure und eine röthliche, harzähnliche, nach Vanille riechende Substanz, die bei gelinder Hitze detonirt. Erhitzt man 1 Th. Aloëbitter mit 8 Th. Salpetersäure, dampft die Auflösung zur Trockne ab, und behandelt den Rückstand mit Wasser, so bleibt, nach Braconnot, ein dunkelgelbes Pulver von sehr bitterem Geschmack unaufgelöst, das sich in sehr geringer Menge in Wasser auflöst, demselben aber eine Purpurfarbe ertheilt, und beim Erhitzen verpufft, als wäre es mit Salpeter vermischt,

Digitized by Google

indem es dabei an einen darüber gehaltenen kalten K
per ein purpurfarbenes Pulver absetzt. Diese Subst
verbindet sich mit Kali zu einer detonirenden purpur
benen Verbindung. In Wasser aufgelöstes Aloëbitter w
durch Vermischung mit freien Säuren heller, indem da
ein geringer Niederschlag entsteht. Von Alkali wird
Auflösung dunkelroth gefärbt. Auch von Eisenoxydsa
wird sie dunkelroth. Von Zinnchlorür wird sie unbe
tend, und von essigsaurem Bleioxyd, weinsaurem A
monoxyd-Kali, Zinnchlorid, so wie Mangan-, Zink- u
Kupfersalzen, gar nicht gefällt. Salpetersaures Queck
beroxydul und Silberoxyd bewirken darin erst nach e
ger Zeit einen Niederschlag.

Die Aloë wird sehr viel in der Heilkunde angewe
det, und ist eines der gewöhnlichsten und kräftigsten Ab
führungsmittel.

Coloquinthenbitter, aus dem Mark von *Cucu*
mis Colocynthis, und ausgezeichnet durch seine große
Bitterkeit. Man nimmt das Mark heraus, befreit es von
den Kernen, zerschneidet es und zieht es mit kaltem Was
ser aus. Nach Vauquelin muſs dieſs mit kaltem geschehen, und diese Auflösung dann bei gelinder Wärme abgedampft werden, wobei sie sich trübt und ölähnliche nach dem Erkalten, erstarrende Tropfen absetzt, die sich so lange absetzen, als man noch abzudampfen hat. Diese sind nun das Coloquinthenbitter (Colocynthin). Sie lösen sich leicht in Alkohol auf. Nach Braconnot wird das Mark mit Wasser ausgekocht, das Decoct zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher das Gummi unaufgelöst läfst und den bitteren Stoff nebst essigsaurem Kali, aufnimmt. Die Alkoholauflösung wird abgedampft und der Rückstand mit einer sehr geringen Menge Wassers behandelt, welches das Kalisalz auflöst und den gröfsten Theil des bitteren Stoffs ungelöst läfst. Es bildet nach dem Trocknen eine röthliche oder gelbbraune, durchscheinende, spröde und gesprungene Masse, die sich leicht zu einem gelblichen Pulver reiben läfst. Nach Braconnot stellt es schwach die

Digitized by Google

Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Erhitzt, brennt es mit Flamme, wie ein Harz, und bei der Destillation giebt es etwas Ammoniak. Zur Auflösung bedarf es etwas weniger als das 5fache seines Gewichts kalten Wassers; von kochendem wird es in noch gröfserer Menge aufgelöst, und beim Erkalten setzt sich nichts ab. Auch in Alkohol und in Aether ist es auflöslich. Chlor bewirkt in seiner Auflösung in Wasser einen in Alkohol auflöslichen Niederschlag. Sowohl Säuren als stark zerfliefsliche Salze, wie Chlorcalcium und essigsaures Kali, schlagen es in einer zusammenhängenden, klebrigen Masse nieder, die sich nicht mehr in Wasser auflöst, und sich wie das nach Vauquelin's Vorschrift bereitete zu verhalten scheint. Dagegen wird es nicht von kaustischem Alkali, Baryt- oder Kalk-Wasser gefällt. Es wird niedergeschlagen von schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxyd, nicht bedeutend aber von Quecksilberchlorid, salpetersaurem Silberoxyd oder essigsaurem Bleioxyd. — Von Galläpfelinfusion wird es mit hellgelber Farbe zu einer so dicken Masse gefällt, dafs das Glas umgekehrt werden kann, ohne dafs sie ausfliefst. Der Niederschlag ist sowohl in Alkohol als in kochendheifsem Wasser, woraus er sich beim Erkalten absetzt, auflöslich.

Das Coloquinthenextract wird in der Medicin als ein kräftiges Abführungsmittel gebraucht.

Eigener bitterer Stoff der Rhabarberwurzel (Rhabarberbitter) wird, nach Pfaff, erhalten, wenn das mit Wasser bereitete und so gut wie möglich ausgetrocknete Extract mit wasserfreiem Alkohol digerirt wird, wovon man nachher den gröfsten Theil abdestillirt und den Rückstand behutsam eintrocknet. Er bildet eine dunkelbraune, glänzende, undurchsichtige Masse, von einem eigenen, höchst unangenehmen Rhabarber-Geruch und -Geschmack, welcher letztere zugleich etwas zusammenziehend ist. Bei der Destillation giebt er kein Ammoniak, und beim Erhitzen in offener Luft wird er unter Verbreitung des Geruches nach gebranntem Zucker zerstört. In

Digitized by Google

der Luft wird er feucht, und in Wasser ist er in allen Verhältnissen auflöslich; die Auflösung ist rothbraun und verdünnt gelb. Er ist in Alkohol und in weniger als dem 5fachen seines Gewichtes Aether auflöslich. Von Salpetersäure wird er in Aepfelsäure und Oxalsäure verwandelt. Die Alkalien färben seine Auflösung braun, ohne sie zu fällen; Baryt- und Kalkwasser scheiden rothbraune Flocken ab (Vergl. pag. 293.). Seine Auflösung wird von Eisensalzen grün gefärbt, und nach einiger Zeit schlägt sich eine dunkelgrüne Substanz nieder. Schwefelsaures Kupferoxyd färbt ihn grünbraun und bildet nach einigen Stunden einen braunen Niederschlag. Salpetersaures Bleioxyd wird davon schwach, aber essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul stark mit gelber Farbe gefällt. Er wird nicht gefällt von Alaun, von weinsaurem Antimonoxydkali, von Zinksalzen, von Zinnchlorür und von Quecksilberchlorid; ferner nicht von Galläpfelinfusion; dagegen aber fällt er, wie Gerbstoff, die Leimauflösung in weichen, rothgelben Flocken.

Diese Substanz wird in der Medicin als ein magenstärkendes und in gröfserer Dosis als Abführungsmittel gebraucht.

B. Adstringirende Extracte. Gerbstoffarten.

Holzrinde und viele perennirende Wurzeln von jährigen Pflanzen enthalten eine gröfsere oder kleinere Menge einer Substanz, welche man Gerbstoff genannt hat, wegen ihrer Eigenschaft sich mit dem thierischen Gewebe der Haut zu verbinden, welche dadurch, wie man es nennt, gegerbt wird. Diese Operation ist zwar von Alters her bekannt gewesen, allein die Substanz, welche sich dabei mit der Haut verbindet, ist zuerst von Dejeux, und mit noch gröfserer Genauigkeit von Seguin unterschieden worden, und Proust bemühte sich, Methoden aufzufinden, um sie von anderen Stoffen, welche zugleich in gerbstoffhaltigen Pflanzen vorkommen, zu trennen.

Nach Wahlenberg kommt der Gerbstoff vor: 1) in einigen perennirenden Wurzeln von jährigen Kräutern, wie z. B. *Tormentilla erecta, Polygonum Bistorta, Ly-*

Digitized by Google

trum Salicaria; 2) in der Rinde der meisten Baumstämme, und in den jungen Zweigen von Sträuchern und holzigen Pflanzen. Der Gerbstoff ist am reinsten in dem Holze, und bekommt gegen die Oberfläche der Rinde zu eine dem Extract-Absatz immer gleichartiger werdende Natur; 3) in den Blättern der Kräuter findet er sich selten (*Saxifraga crassifolia* enthält jedoch denselben in Menge); dagegen aber findet er sich in den Blättern der Bäume und Sträucher, z. B. der Eichen und Birken, bei welchen er sich jedoch gegen den Herbst zu vermindert, in *Arbutus Uva ursi* und *A. Unedo, Rhus Coriaria* u. a.; 4) in den Schaalen von Früchten und Saamen, so wie in deren Scheidewänden, wie z. B. in den Erlen- und Fichtenzapfen, in den Hülsen verschiedener Leguminosen, in der Schaale fleischiger Früchte, wie in den Vogelkirschbeeren, Hambutten, rothen Trauben u. a.; 5) in unreifen Früchten. Er findet sich selten oder nie in Blumenblättern (die Blüthe von *Punica Granatum* macht hiervon eine Ausnahme), im Fleische reifer Früchte oder Saamen und nicht in jährigen Pflanzen. Nach H. Davy's Versuchen erhält man folgende Mengen Extract und Gerbstoff aus 100 Th. der folgenden Pflanzen in trocknem Zustand:

	Extract.	Gerbstoff darin.
Galläpfel	37,5	26,4
Die weiſse innere Rinde von alten Eichen	22,5	15
— von jungen Eichen	23,1	16
— vom Roſskastanienbaum	18,5	15,2
Gefärbte innere Rinde von Eichen	10,0	4
— — vom Kastanienbaum	8,5	3
Ganze Eichenrinde	12,7	6,3
Ganze Roſskastanienrinde	11,0	4,3
Ganze Ulmenrinde		2,7
Gewöhnliche Weide		2,2
Sumach von Sicilien	34,3	16,2
— Malaga	32,5	16,4
Souchong-Thee	32,5	10
Grüner Thee		8,5
Catechu von Bombay		54,3
— aus Bengalen		48,1.

Digitized by Google

In diesen adstringirenden Extracten macht der Gerbstoff bisweilen die Hauptmasse aus, bisweilen ist er mit anderen, in Wasser auflöslichen Stoffen vermischt.

Die den Gerbstoff charakterisirenden Eigenschaften sind folgende: er schmeckt zusammenziehend, oft ohne alle gleichzeitige Bitterkeit, er ist gewöhnlich geruchlos, seine Auflösung in Wasser röthet das Lackmuspapier. Mit einer gewissen Menge concentrirter Schwefelsäure vermischt, wird er niedergeschlagen; desgleichen von den meisten Metallsalzen, zumal den Blei-, Zinn- und Kupfersalzen, so wie endlich von einer Auflösung von Tischlerleim. Mit aufgelösten Eisenoxydsalzen bildet er ebenfalls Niederschläge, und zwar entweder schwarze oder graugrüne, indem die darüber stehende Flüssigkeit entweder dunkelblau, in's Grüne ziehend, oder rein grün bleibt. Nach diesem ungleichen Verhalten hat man den Gerbstoff in zwei Arten eingetheilt, nämlich in solchen, welcher von Eisensalzen schwarz oder blau, und in solchen, welcher davon grün wird.

Ob diese beiden Arten aus bestimmt verschiedenen Stoffen bestehen, oder ob sie nur durch zufällige Einmischungen von einander unterschieden sind, läfst sich gegenwärtig nicht entscheiden; man hat nämlich Anlafs zu vermuthen, dafs die bläuende Farbe, welche ebenfalls durch Galläpfelsäure entsteht, möglicherweise von einer Einmengung dieser Säure herrühren könne. So viel scheint jedoch aus den bis jetzt gemachten Erfahrungen hervorzugehen, dafs ungleiche Pflanzen Gerbstoff mit derselben Art von Verschiedenheiten hervorbringen, welche zwischen ungleichen fetten oder flüchtigen Oelen, ungleichen Harzen u. s. w. bestehen, wie man leicht aus den nun zu beschreibenden Arten sehen wird.

Einige Chemiker vermuthen, der Gerbstoff sei kein besonderer, näherer Bestandtheil des Pflanzenreichs, sondern bestehe aus einer extractartigen Substanz, verbunden mit einer Säure, welche, wenn sie Galläpfelsäure ist, dem Gerbstoff die Eigenschaft, Eisenoxydsalze zu schwärzen, ertheilt. Zu dieser Vermuthung wurde man dadurch ver-

Digitized by Google

nlafst, dafs mehrere Pflanzeninfusionen, welche für sich die Leimauflösung nicht fällen, diese Eigenschaft erlangen, wenn sie mit einer freien Säure vermischt werden; so fand z. B. Pelletier, dafs eine Saffraninfusion die Leimauflösung nicht fälle, diese Eigenschaft aber beim Vermischen mit Galläpfelsäure bekomme. Chevreul fand, dafs eine kalte Infusion von Fernambuk die Leimauflösung nicht fälle, dafs sie aber den Leim niederschlage, wenn sie zum Extract abgedampft und hernach bis zu demselben Grad, wie sie zuvor war, verdünnt werde.

Aus allen diesen Umständen kann man wohl schliefsen, dafs der Gerbstoff noch weiterer Untersuchungen bedürfe, wenn wir einige Gewifsheit über seine Natur erlangen wollen, aber sie berechtigen uns deshalb noch nicht, eine solche Zusammensetzung aus Säure und Extractivstoff für bewiesen zu halten; man sollte erwarten, dafs stärkere Säuren die schwächeren austreiben und ersetzen würden, um auf diese Art nach ungleichen Säuren ungleiche Gerbstoffe mit einer und derselben Pflanzensubstanz hervorzubringen, was aber auf keine Weise der Fall ist.

α) Gerbstoff, welcher die Eisenoxydsalze blau färbt.

Gerbstoff von Eichen. Das ganze Geschlecht Quercus enthält einen Gerbstoff, welcher sich ziemlich gleich zu sein scheint; er findet sich da im Holze des Stammes und der Wurzel, in der Rinde, in dem Laub und in der gröfsten Menge in jenen Auswüchsen, die sich auf den Blättern von *Quercus infectoria* durch den Stich von *Cynips quercusfolii* bilden und unter dem Namen der Galläpfel in den Handel kommen. (Die entsprechenden Auswüchse bei unseren Eichen enthalten nicht viel mehr Gerbstoff, als das Blatt selbst, worauf sie sitzen). Man erhält den Eichengerbstoff am besten entweder aus den Galläpfeln, oder von der inneren Seite der frischen Rinde unserer gewöhnlichen Eiche *(Q. Robur)*. Man hat eine grofse Menge von Methoden zur Darstellung dieses Gerbstoffs angegeben, von denen jedoch selten eine ihn

Digitized by Google

richtig rein geliefert hat. In den Galläpfeln ist er der sehr wenige fremde Substanzen verunreinigt, und man kann das Galläpfelextract selbst als einen ziemlich reinen Gerbstoff betrachten, der verunreinigt ist durch Galläpfelsäure, die sich mit wasserfreiem Alkohol ausziehen läßt, durch einige Salze, mit Kalkerde oder Kali zur Basis, gebunden entweder an Galläpfelsäure, oder an Gerbstoff selbst, und endlich durch Extract-Absatz, gebildet durch Einwirkung der Luft und auf Kosten des Gerbstoffs, sowohl während des Eintrocknens der Galläpfel, als auch nachher bei der Abdampfung des Extractes.

Unter der Voraussetzung, daſs die Galläpfel- oder Eichenrinden-Infusion noch andere extractive Stoffe als Gerbstoff enthalte, sucht man diesen durch Reagentien abzuscheiden, die denselben ausfällen, ohne auf die übrigen zu wirken. Ich habe indessen sehr Ursache zu vermuthen, daſs diese Infusion nicht wesentlich etwas Anderes enthalte, als Galläpfelsäure und Gerbstoff. Wird dieselbe zur Trockne abgedampft und zuerst mit Aether behandelt, so zieht dieser Galläpfelsäure und Gerbstoff aus. Darauf zieht Alkohol gerbstoffsaures Kali und gerbstoffsaure Kalkerde mit Gerbstoff im Ueberschuſs, die in Wasser vollkommen auflöslich sind, aus, und zuletzt löst Wasser gerbstoffsaure Kalkerde auf, mit Hinterlassung einer geringen Menge unauflöslichen Absatzes. Folgende Reinigungsmethoden haben mir besser, als die gewöhnlich angegebenen, dem Endzweck zu entsprechen geschienen.

a) Man bereitet eine kalte Infusion von zerstoſsenen Galläpfeln, seiht dieselbe und sättigt sie sehr nahe, aber nicht völlig, mit kaustischem Ammoniak; wird das Sättigen überschritten, so setzt man noch so viel Infusion zu, bis die Flüssigkeit auf freie Säure reagirt. Sie wird dann so lange mit einer Auflösung von Chlorbaryum vermischt, als sich noch ein Niederschlag bildet, und dann in einer vollen und verkorkten Flasche klären gelassen. In offenen Gefäſsen wird die in der Flüssigkeit zurückgebliebene galläpfelsaure Baryterde grün und setzt einen grünen Niederschlag ab. Das Klare wird abgegossen, und die Ver-

Digitized by Google

indung von Gerbstoff mit Baryterde auf ein Filtrum genommen und mit kaltem Wasser gewaschen, wobei sie gewöhnlich etwas grün wird und sich ein Theil auflöst, weil dieses Salz in Wasser ein wenig auflöslich ist. Der Niederschlag wird hierauf in Essigsäure aufgelöst, die eine, durch Einfluſs der Luft auf das Barytsalz neugebildete graugrüne Materie zurückläſst. Die Auflösung wird filtrirt und mit Bleiessig vermischt, der einen gelblichen, beim Waschen graugrün werdenden Niederschlag bildet. Dieser Niederschlag wird, noch feucht und in Wasser zerrührt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

b) Eine warme und concentrirte Galläpfelinfusion wird durch grobes Leinen geseiht und die Masse nachher noch ausgepreſst. Die trübe, durch Filtriren nicht klar werdende Flüssigkeit wird mit ganz weniger verdünnter Schwefelsäure versetzt und sogleich umgerührt, wobei sich ein geringer Niederschlag bildet, der die Substanzen umschlieſst, wodurch die Flüssigkeit unklar war; und nun läſst sie sich leicht filtriren. Sie wird darauf mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali vermischt, so lange als noch etwas niederfällt. Ein Ueberschuſs von Alkali löst das Gefällte wieder auf. Der weiſse Niederschlag, welcher eine Verbindung vom Gerbstoff mit Kali ist, wird auf's Filtrum genommen und mit kaltem Wasser gewaschen; je kälter, um so besser, weil er in Wasser um so auflöslicher ist, je wärmer es ist. Dabei bleiben Galläpfelsäure, möglicherweise auch Gummi und anderer Extractivstoff aufgelöst. Der ausgewaschene Niederschlag wird in kochendheiſser verdünnter Essigsäure aufgelöst und die Flüssigkeit erkalten gelassen, wobei sich eine mit Essigsäure verbundene Absatz-Materie niederschlägt. Die Auflösung wird hierauf mit basisch essigsaurem Bleioxyd behandelt, und der dadurch entstandene Niederschlag, wie oben, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

Man erhält hierbei eine wasserklare Auflösung von einem rein zusammenziehenden Geschmack, die man von dem Schwefelblei abfiltrirt und im luftleeren Raum über kohlensaurem Kali verdunstet, welches mit dem Wasser

Digitized by Google

zugleich den Ueberschuſs von Schwefelwasserstoffgas a nimmt. Der Gerbstoff bleibt dann auf dem Glase in G stalt einer durchsichtigen, zersprungenen, blaſsgelben u schuppigen Substanz zurück, die sich mit Leichtigkeit vollständig in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit löst, welche alle charakteristischen Eigenschaften der Gä äpfelinfusion besitzt.

c) Eine warme und concentrirte Galläpfelinfu wird mit ein wenig Schwefelsäure, auf die angeführ Weise, geklärt, filtrirt und mit concentrirter Schwe säure nach und nach in kleinen Antheilen versetzt, lange die gefällte, anfangs weiſse und flockige Masse n einer Stunde zu einer gelben oder bräunlichen, harzä lichen Substanz zusammenbackt, fährt man mit dem ä mählichen Zumischen von Schwefelsäure fort. Das G fällte ist eine Verbindung von Gerbstoff und Schwe säure mit einer anderen Substanz, deren Gegenwart d Verbindung Zusammenhang und das harzähnliche Ans hen giebt. Sobald der Niederschlag nach einstündig Stehen nicht mehr zusammenhaftet, gieſst man die Flü sigkeit davon ab und vermischt sie darauf mit concentri ter Schwefelsäure, so lange als sie noch getrübt wird Man erhält dann einen weiſsen oder wenig gelblichen Niederschlag, den man auf's Filtrum nimmt und m Schwefelsäure von ungefähr gleicher Verdünnung, als d Flüssigkeit hatte, auswäscht, woraus sich der Nieder schlag absetzte; hierauf bringt man ihn auf Löschpapier und preſst ihn zuletzt auch zwischen solchem so lang aus, als dieses noch feucht wird. Man hat nun eine Menge einer schwach gelblichen, von verdünnter Schwe felsäure feuchten Masse; man löst sie in kaltem Wasser auf, wovon sie mit Leichtigkeit und ohne Trübung einer gelben Flüssigkeit aufgenommen wird. Zu dieser setzt man nun, in kleinen Antheilen, fein geriebenes, rei nes kohlensaures Bleioxyd, so lange als noch Aufbrausen entsteht; sobald dieses aufgehört hat, läſst man sie mit etwas kohlensaurem Bleioxyd im Ueberschuſs *macerire*, bis daſs die Auflösung eine saure Auflösung von Chlor-

Digitized by Google

aryum nicht mehr trübt, worauf man filtrirt und im luftleeren Raum verdunstet. Sobald alle Schwefelsäure aus der Auflösung entfernt ist, wird die Farbe sogleich dunkler gelb. — Der anfangs erhaltene harzartige Niederschlag mit Schwefelsäure giebt ebenfalls Gerbstoff, wenn er in einer geringen Menge kochendheifsen Wassers aufgelöst und dieses erkalten gelassen wird, wobei sich eine Materie absetzt, welche Schwefelsäure enthält und von gleicher Beschaffenheit zu sein scheint, wie die in *b)* mit Essigsäure gefällte. Aus der filtrirten Auflösung, welche gleichwohl noch etwas davon aufgelöst enthält, bekommt man durch Behandlung mit kohlensaurem Bleioxyd einen nicht völlig reinen Gerbstoff. Die Einmengung besteht aus Absatz-Materie; ob aber zugleich noch etwas Anderes darin enthalten sei, ist noch nicht durch Versuche ausgemittelt.

Noch andere Methoden zur Abscheidung des Gerbstoffs können darin bestehen, dafs man die Galläpfelinfusion mit essigsaurem Kupferoxyd oder mit weinsaurem Antimonoxydkali niederschlägt und den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, oder dafs man das Galläpfelextract auf die unten anzuführende Weise mit Aether behandelt. Die unmittelbaren Fällungen mit Blei- oder Zinn-Salzen sind in sofern unzuverlässig, als dadurch sehr viele andere Stoffe, die man als gegenwärtig vermuthen kann, mit niedergeschlagen werden.

Der Gerbstoff ist in seinem reinen Zustand farblos. So findet er sich in der Pflanze, und es ist wahrscheinlich, dafs die gelbe Farbe, die er nach dem Trocknen annimmt, eine Folge vom Einflufs der Luft ist, da der im luftleeren Raum eingetrocknete Gerbstoff in der Luft, und selbst in einer verkorkten Flasche, besonders unter dem Einflusse des Lichts, dunkler gelb wird. Er hat keinen Geruch, schmeckt rein zusammenziehend, ohne alle Bitterkeit und röthet das Lackmuspapier stark. In der Luft erhält er sich, ohne feucht zu werden, und er läfst sich mit der gröfsten Leichtigkeit zu Pulver reiben. Zwischen den Fingern gerieben, erweicht er nicht, wie das

Digitized by Google

verdünnte Galläpfelinfusion in einem leicht bedeckten Gefäfse für sich stehen gelassen, so wird der Gerbstoff nach und nach zerstört, während die Flüssigkeit schimmelt und sich braune Krystalle von Galläpfelsäure bilden, an Menge bei weitem die Galläpfelsäure übertreffend, welche man auf andere Arten aus den Galläpfeln gewinnen läfst. Hierbei entsteht die Frage: ist diese Galläpfelsäure durch Zerstörung des Gerbstoffs gebildet, oder ist sie nur durch die Zerstörung eines Stoffes in Freiheit gesetzt, womit sie verbunden war? Da es Gerbstoffarten giebt, welche keine Galläpfelsäure enthalten, und da der Gerbstoff der Galläpfel, gleich wie anderer Gerbstoff, durch wiederholte Auflösungen und Abdampfungen gänzlich in Extract-Absatz zersetzt wird, ohne Galläpfelsäure zu geben, so ist es wohl möglich, dafs die Galläpfelsäure bei der langsamen Zerstörung der Galläpfelinfusion ein Educt und nicht ein Product wird.

Wird eine Auflösung von Gerbstoff mit Chlorwasser vermischt, oder in dieselbe Chlorgas geleitet, so wird sie dadurch braun, trübt sich und erleidet eine, der durch Abdampfen in der Luft bewirkte, ähnliche Veränderung. Von einer geringeren Menge Chlor wird blofs Extract-Absatz, mit Chlorwasserstoffsäure verbunden, abgeschieden, während die Auflösung die Eigenschaften des Gerbstoffs behält; mehr Chlor zerstört den Gerbstoff gänzlich.

Mit Säuren verbindet sich der Gerbstoff begierig, und vor allen mit Schwefelsäure. Ich erwähnte, dafs die Schwefelsäure zwei verschiedene Verbindungen in der Galläpfelinfusion hervorbringe. Die zuerst entstehende backt zusammen und wird beim Umrühren klebrig, zusammenhängend, und, nach einiger Ruhe, durchsichtig und gelbbraun. In kaltem Wasser geknetet, wird sie anfangs oberflächlich unklar und löst sich sehr unbedeutend in Wasser auf, das dadurch einen rein zusammenziehenden Geschmack und eine gelbe Farbe bekommt. Nach öfter wiederholter Behandlung mit kaltem Wasser, bleibt zuletzt eine hellgraue, pulverige Materie zurück. In kochendheifsem Wasser löst sie sich mit dunkelbrauner Farbe auf,

f, und beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit, indem
:h eine braune, pulverige Substanz absetzt, während
ne weniger dunkel gefärbte Auflösung von schwefelsau-
m Gerbstoff zurückbleibt. Von Alkohol wird sie leicht
it dunkelgelber Farbe aufgelöst, wobei ein geringer pul-
erförmiger Rückstand bleibt. Ich habe schon erwähnt,
afs diese Verbindung den Absatz des Gerbstoffs enthält.
in Beweis hiervon ist, dafs wenn man reinen Gerbstoff
1 Wasser auflöst, die Auflösung langsam verdunsten läfst,
nd das, sich nicht mehr vollständig in kaltem Wasser
uflösende, gefärbte Extract in kochendem Wasser auflöst,
nd nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure ver-
nischt, ein Niederschlag entsteht, welcher in wenigen Mi-
nuten eine bräunliche, zusammenhängende, der aus der
Galläpfelinfusion erhaltenen ganz ähnliche Masse bildet.
Der reine Gerbstoff verbindet sich mit Schwefelsäure zu
einer in Wasser leichtlöslichen, aber in Schwefelsäure von
einer gewissen Concentration unauflöslichen, flockigen,
weifsen oder etwas in's Gelbe ziehenden Masse, die, durch
Pressen getrocknet, sich durch die stärkere Concentration
der noch daran sitzenden Schwefelsäure in der Luft nicht
schwärzt. Mit kohlensaurem Bleioxyd von der freien,
nicht aber von der damit chemisch verbundenen Säure
befreit, bildet diese Verbindung eine hellgelbe Auflösung,
von stark und rein zusammenziehendem, nicht im Minde-
sten saurem Geschmack, die aber aus einer sauren Auf-
lösung von Chlorbaryum schwefelsaure Baryterde fällt,
zum Beweis, dafs sie Schwefelsäure enthält. In offner
Luft abgedampft, wird sie nicht dunkler und läfst eine
gesprungene, halb durchscheinende, weifsgelbe Masse zu-
rück, die sich nur durch den Mangel an völliger Durch-
sichtigkeit dem Ansehen nach von dem reinen Gerbstoff
unterscheidet. Sie fällt die Leimauflösung und ertheilt
Auflösungen von Eisenoxydsalzen eine dunkelblaue Farbe.
Wäre der Gerbstoff nichts anderes, als eine chemische
Verbindung eines eigenen Extractivstoffes mit einer Säure,
die im Galläpfel-Gerbstoff Galläpfelsäure wäre, so müfste
die Schwefelsäure in dieser Verbindung die Galläpfelsäure

Digitized by Google

ausgetrieben haben, und die Verbindung die Eisen
salze nicht mehr blau färben können. Salpetersä
fällt die Auflösung des Gerbstoffs, aber der Uebers
welcher erforderlich ist, um die Verbindung unauflö
zu machen, fängt bald an dieselbe mit Entwickelung
Stickstoffoxydgas zu zersetzen, wobei die Auflösung
gelb wird. Nun mit kaustischem Ammoniak verm
schlägt sich eine zuerst röthliche, hernach graugrüne
terie nieder, die zuletzt braun wird. Bei fortgese
Einwirkung der Salpetersäure wird der Gerbstoff
Aepfelsäure und Oxalsäure verwandelt. Aus einer G
äpfelinfusion fällt die Salpetersäure eine ähnlich besch
fene, harzartige Verbindung, wie die Schwefelsäure. D
Gerbstoff wird ferner gefällt von Chlorwasserst
säure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Oxalsäure
Weinsäure und Aepfelsäure. Löst man etwas Ber
säure mit Hülfe von Wärme in einer Auflösung von re
nem Gerbstoff auf, so gesteht die ganze Masse beim Er
kalten zu einer weifsen Gallert, die nach völligem Ein
trocknen eine voluminöse, schneeweifse Masse bildet, die
sich so zart wie der feinste Talk anfühlt. Von Essig
säure wird er nicht gefällt. Alle diese Niederschläge
sind Verbindungen des Gerbstoffs mit der Säure, unauf
löslich in einem Ueberschufs der fällenden Säure, allein
auflöslich in reinem Wasser. In der Galläpfelinfusion er
zeugen sie, wie die Schwefelsäure, zwei Niederschläge,
von denen der erste, welcher den gefärbten Gerbstoff
enthält, in Wasser schwerlöslich ist und zusammenhän
gend wird. Die Verbindung der Phosphorsäure mit dem
Gerbstoff erfordert, um gefällt zu werden, einen größe
ren Ueberschufs von Säure in der Flüssigkeit, als die der
übrigen Mineralsäuren.

Mit den Salzbasen verbindet sich der Gerbstoff
mit einer ausgezeichneten Verwandtschaft. Mit Kali giebt
er eine in Wasser schwerlösliche, weifse, pulverförmige
Verbindung, die sich niederschlägt, wenn man eine nicht
zu sehr verdünnte Gerbstoff-Auflösung mit Kalihydrat,
mit kohlensaurem oder zweifach kohlensaurem Kali ver-

Digitized by Google

nischt. Wird die Verbindung aus reinem Gerbstoff dargestellt und nach dem Auswaschen ausgepreſst, so bildet sie eine weiſse, erdige, an der Luft sich nicht verändernde Masse. In der geringsten Menge kochendheiſsen Wassers aufgelöst, giebt sie eine klare, gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weiſsen, körnig gelatinösen Masse gesteht, welche nach freiwilligem Eintrocknen dieselbe weiſse, erdige Substanz zurückläſst. Wird sie in mehr Wasser aufgelöst, so bleibt die Auflösung beim Erkalten klar. Sie reagirt und schmeckt nicht alkalisch, sondern rein zusammenziehend, und auf einem flachen Gefäſse von selbst verdunsten gelassen, gelatinirt sie bei einer gewissen Concentration, und hinterläſst endlich das Aufgelöste in seiner vorigen Beschaffenheit. Dieſs ist ein neutrales Salz, welches man gerbstoffsaures Kali nennen kann. Seine Auflösung in Wasser fällt nicht eher die Leimauflösung, als bis das Kali mit einer Säure gesättigt worden ist; ein Umstand, welcher sehr die Kraft des Beweises vermindert, den man für die Zusammengesetztheit des Gerbstoffs aus einer Säure und Extract davon hernehmen wollte, daſs die Infusionen gewisser Pflanzen, welche die Leimauflösung nicht fällen, diese Eigenschaft bei Zusatz einer Säure erlangen. Es ist nämlich möglich, daſs diese Infusionen den Gerbstoff in Verbindung mit einer Basis enthalten. — Setzt man viel kaustisches oder kohlensaures Kali zu der neutralen Verbindung, so wird diese davon aufgelöst. Eine gewisse Menge Alkali bildet mit dem neutralen Salz eine gelbe Auflösung, die noch nicht bedeutend alkalisch, sondern zugleich bemerklich zusammenziehend schmeckt, und die nach dem Abdampfen ein gelbbraunes, durchsichtiges, gesprungenes, extractähnliches, in Wasser auflösliches basisches Salz hinterläſst. Ein dieses Verhältniſs überschreitender Ueberschuſs von Kali in der Flüssigkeit, verursacht Zersetzung beim Abdampfen in freier Luft, indem sich die Masse immer tiefer färbt. Wird das schwerlösliche neutrale Kalisalz mit einer Auflösung von Gerbstoff vermischt und mit Hülfe von Wärme darin aufgelöst, so setzt es sich wieder unverändert ab, und

Digitized by Google

nach dem Abdampfen findet man, daſs sich der Gerbst
nach Auſsen gezogen und die neutrale Verbindung in d
Mitte der Masse gelassen hat. Sie ist wenig oder nicht
Alkohol auflöslich, und kann dadurch von überschüssig
Gerbstoff gereinigt werden. Mit Natron giebt der Ger
stoff eine weit leichter auflösliche Verbindung, die
bei einer sehr starken Concentration der Gerbstoff-A
lösung Zeichen von Fällung verräth. So nahe wie m
lich gesättigt und freiwillig verdunsten gelassen, hinte
läſst sie eine grünlich graugelbe, halbkrystallinische Ma
an deren Rändern sich deutliche gelbe Krystallblätter
den. Wird sie nun mit ein wenig kaltem Wasser beh
delt, so löst sich ein Theil auf, und es bleibt ein, de
Kalisalz ähnliches Salz unaufgelöst zurück. Wird dies
in kochendem Wasser aufgelöst und freiwillig verdunsten
gelassen, so setzt es sich als ein weiſses Pulver ab
ist vollkommen neutral. Das in kaltem Wasser auflö-
liche krystallinische Salz ist in Alkohol unauflöslich und
schmilzt darin beim Erhitzen. Es reagirt schwach alka-
lisch und fällt nicht die Leimauflösung, selbst nachdem
eine Säure zugesetzt ist. — Mit Ammoniak verbindet
sich der Gerbstoff unter gleichen Erscheinungen, wie beim
Kali, so daſs alles vom Kalisalz Angeführte auch vom Am-
moniaksalz gilt. Man kann daher auch zur Abscheidung
des Gerbstoffes nach *b)* kohlensaures Ammoniak statt koh-
lensaures Kali anwenden.

Mit Baryterde bildet der Gerbstoff eine in kaltem
Wasser sehr schwerlösliche Verbindung, die mit weiſser
Farbe niederfällt, wenn man eine warme Auflösung von
gerbstoffsaurem Kali oder Ammoniak zu einer Auflösung
von Chlorbaryum mischt. Von kochendheiſsem Wasser
wird sie in gröſserer Menge aufgelöst. Wird das nieder-
geschlagene Salz mit einer zur Sättigung der Base un-
reichenden Menge verdünnter Schwefelsäure vermischt, so
löst sich in der Flüssigkeit eine, einem sauren Salz ent-
sprechende Verbindung von Gerbstoff mit Baryterde auf.
Die Auflösung ist gelb, schmeckt zusammenziehend und
giebt nach dem Abdampfen einen extractähnlichen Rück-

Digitized by Google

stand. Sie wird sowohl von Schwefelsäure, als auch von Natron, in kleinen Mengen zugesetzt, gefällt, und in dem einen Fall ist der Niederschlag schwefelsaure, und in dem andern neutrale gerbstoffsaure Baryterde. Von Baryterdehydrat, mit einer Gerbstoff-Auflösung vermischt, wird der Gerbstoff als ein basisches Salz ausgefällt. Strontianerde verhält sich zum Gerbstoff wie die Baryterde. Mit Kalkerde, als Hydrat im Ueberschufs zugesetzt, wird der Gerbstoff aus seiner Auflösung fast gänzlich zu einem unauflöslichen basischen Salze niedergeschlagen. Wird dieses mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit Oxalsäure in der zur Sättigung der überschüssigen Basis hinreichenden Menge versetzt, so löst sich neutrale gerbstoffsaure Kalkerde in der Flüssigkeit mit gelber Farbe auf. Abgedampft, bleibt eine durchsichtige, gelbbraune, sowohl in Wasser als in Spiritus auflösliche Masse zurück. Wird eine, mit Ammoniak nahe neutralisirte, Galläpfelinfusion zu einer Auflösung eines neutralen Kalksalzes gemischt, so entsteht ein Niederschlag von neutralem Salz, der sich beim Waschen wieder auflöst. — Wird eine Auflösung von Gerbstoff mit Talkerdehydrat oder mit Magnesia alba digerirt, so färben sich diese gelb, indem sich eine basische schwer auflösliche Verbindung bildet, und die Flüssigkeit fast ganz ihren Gerbstoffgehalt verliert. Nimmt man hierzu Galläpfelinfusion, so wird die Flüssigkeit von galläpfelsaurer Talkerde, die sich durch Einwirkung der Luft zersetzt, grün. Mit den Hydraten der eigentlichen Erden verbindet sich der Gerbstoff leicht. Bei Gerbstoff im Ueberschufs bekommt man eine neutrale unauflösliche Verbindung und eine saure, die einen Antheil Erde aufgelöst enthält. Aus den neutralen und etwas concentrirten Auflösungen dieser Erden wird die Erde durch eine concentrirte Gerbstoff-Auflösung niedergeschlagen.

Mit allen Metalloxyden bildet der Gerbstoff schwer auflösliche Verbindungen, die entstehen, wenn in Wasser aufgelöstes gerbstoffsaures Kali mit ihren Auflösungen vermischt wird; mehrere Metallsalze werden von freiem Gerb-

Digitized by Google

stoff gefällt, wie z. B. die Salze von Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinnoxydul, Silberoxyd, Uranoxyd, Chromoxyden, den Quecksilberoxyden u. a., und die Hydrate aller dieser Oxyde nehmen, mit Auflösungen von Gerbstoff copirt, denselben zu einer unauflöslichen Verbindung an. Ich habe schon bei Abhandlung der meisten Metalle ihre Farbe genannt, mit der sie von Galläpfelinfusion gefällt werden, weil sie oft als ein Erkennungsmittel benutzt wird. Quecksilberchlorid wird von Gerbstoff nicht gefällt.

Am merkwürdigsten hierunter ist das Verhalten des Gerbstoffs zu den Oxyden des Eisens, des Bleies und des Antimons.

Mit Eisenoxydulsalzen giebt der Gerbstoff keinen Niederschlag. Werden sie sehr concentrirt mit einander vermischt, so entsteht ein weifses, gelatinöses Magma, das durch Verdünnung flüssig wird. Mit Eisenoxydsalzen giebt der Gerbstoff eine in Masse schwarze Verbindung, welche die färbende Substanz in unserer gewöhnlichen Dinte ist. Wird eine sehr verdünnte Auflösung eines Eisenoxydsalzes mit einer Auflösung von Gerbstoff vermischt, so entsteht eine durchsichtige, schön dunkelblaue Flüssigkeit, die nach einiger Zeit eine dunkle, flockige Materie absetzt und dann dunkelgrün wird. Durch starke Verdünnung mit Wasser wird sie sogleich dunkelgrün, ohne etwas zu fällen.

Mit Bleioxyd bildet der Gerbstoff mehrere Verbindungen; eine saure, welche sich durch Fällung einer Gerbstoff-Auflösung mit neutralem essigsauren Bleioxyd bildet. Der Niederschlag ist weifs, dunkelt aber an der Luft, und mufs, wenn er weifs bleiben soll, nach dem Auspressen im luftleeren Raum getrocknet werden. Wird diese Verbindung mit Wasser gekocht, so löst sich völlig bleifreier Gerbstoff auf, mit Hinterlassung einer neutralen, durch Wasser nicht weiter zersetzbaren Verbindung. Mit kaustischem Ammoniak übergossen, wird sie schleimig und von Farbe dunkler, giebt aber, nach Verbrennung des abgeschiedenen Salzes, einen gleichen Rückstand von Bleioxyd, wie das neutrale Salz. Dieses enthält 34,21 Proc.

Digitized by Google

leioxyd, oder 100 Th. Gerbstoff verbinden sich mit 2 Th. Bleioxyd. Ein basisches Salz erhält man, wenn ne Auflösung von Gerbstoff, oder besser von gerbstoffsaurem Kali, mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt wird. Der Niederschlag ist weifs und wird beim Waschen gelblich, in's Grüne ziehend. — Wird eine Infusion von Galläpfeln mit Mennige digerirt, so wird der Gerbstoff ausgefällt, und befindet sich dann dem gröfsten Theile nach im Zustand von Extract-Absatz oder braungefärbtem Gerbstoff.

Die Verbindung mit Antimonoxyd erhält man, wenn eine Auflösung von Gerbstoff mit weinsaurem Antimonoxydkali vermischt wird, wodurch ein Niederschlag entsteht. Die Merkwürdigkeit bei diesem Niederschlage liegt eigentlich darin, dafs nicht alle Gerbstoffarten die Eigenschaft haben, das Antimonoxydsalz zu fällen, was also ein Unterscheidungsmittel für dieselben abgiebt. Wird eine Auflösung von weinsaurem Antimonoxydkali mit Gerbstoff gefällt, so entsteht auf der einen Seite gerbstoffsaures Antimonoxyd, welches niederfällt, und auf der andern tritt der Gerbstoff in die Stelle des Antimonoxyds in Verbindung mit dem sauren weinsauren Kali, so dafs sich kein *Cremor tartari*, sondern ein der Verbindung der Borsäure mit diesem sauren Salze analoges Salz bildet. Dieses Salz fällt die Leimauflösung, welche ihm seinen Gerbstoff entzieht, wie grofsen Ueberschufs es auch noch von unausgefälltem Antimonsalz enthält. Fällt man das Antimonsalz mit Galläpfelinfusion, so bleibt die Galläpfelsäure, statt eines Antheiles Gerbstoff, in Verbindung mit dem Kalisalz. Ist das Antimonsalz im Ueberschufs zugesetzt, so schlägt kohlensaures Kali gerbstoffsaures Antimonoxyd nieder, und die, jetzt weinsaures und galläpfelsaures Kali enthaltende, Flüssigkeit wird nach einigen Stunden dunkelgrün. Die Verbindung von Gerbstoff mit saurem weinsauren Kali hält einen Antheil Antimonoxyd zurück, den ein Ueberschufs von Gerbstoff nicht abzuscheiden vermag. Wird die schwach gelb gefärbte Auflösung abgedampft, so setzt sich ein Salz in schiefen rhom-

Digitized by Google

bischen Tafeln ab. Alkohol zersetzt dasselbe und scheidet ein Salz in glänzenden Schuppen ab, welches Weinsäure, Antimonoxyd und Kali, so wie auch Gerbstoff enthält; denn seine Auflösung trübt schwach die Leimauflösung. Dieses Salz ist in Wasser schwer auflöslich, woraus es beim Erkalten in kleinen, glänzenden Schuppen anschiefst. Das vom Alkohol aufgelöste Salz macht die Hauptmenge aus. Es enthält kein Antimonoxyd, fällt die Leimauflösung stark, und giebt nach dem freiwilligen Abdampfen einen hellgelben Syrup, der nicht anschiefst und ohne Rückstand verbrennt. Es ist eine Verbindung von Weinsäure mit Gerbstoff, welche, nach Ausfällung des Gerbstoffs durch nasses Goldschlägerhäutchen, eine Flüssigkeit hinterläfst, aus der nach dem Abdampfen und nach dem Zusatz von etwas kohlensaurem Kali Weinstein erhalten werden kann. Gerbstoffsaures Antimonoxyd wird in Gestalt eines weifsen Magma's gefällt. Beim Waschen mischt es sich mit dem Wasser zu einer Milch und geht mit durch das Filtrum. Es löst sich dabei in geringem Grad in Wasser auf, die Auflösung ist schwach gelblich, klärt sich langsam und läfst beim Abdampfen einen halbdurchsichtigen Firnifs auf dem Glase zurück. Der getrocknete Niederschlag ist weifsgrau und pulverförmig. Wird gerbstoffsaures Antimonoxyd mit Schwefelwasserstoff behandelt, so wird der Gerbstoff frei, der sich mit dunkelgelber Farbe im Wasser auflöst, und es bleibt orangerothes Schwefelantimon zurück.

Der Gerbstoff verbindet sich mit allen bis jetzt bekannten vegetabilischen Salzbasen zu höchst schwer auflöslichen Verbindungen, die sich gewöhnlich mit weifser Farbe niederschlagen. Sie unterscheiden sich von vielen andern Niederschlägen des Gerbstoffs mit Pflanzenstoffen durch ihre Auflöslichkeit in Alkohol. Diese Basen können vom Gerbstoff befreit werden, wenn die Auflösung in Alkohol in eine wässrige Auflösung von essigsaurem Bleioxyd getropft wird, wobei sich der Gerbstoff mit dem Bleioxyd niederschlägt und die Essigsäure sich mit der Salzbase verbindet. Vielleicht wäre dies eine

Digitized by Google

Ächte Methode, mehrere dieser Basen darzustellen, wenn man sie mit Galläpfelinfusion aus den Pflanzeninfusionen, worin sie enthalten sind, ausfällt, und sie hierauf mittelst essigsauren Bleioxyds auf die eben erwähnte Art vom Gerbstoff trennt.

Der Gerbstoff wird von verschiedenen Salzen aus seiner Auflösung niedergeschlagen. Kalisalze, z. B. schwefelsaures, salpetersaures und essigsaures Kali, schlagen dabei eine Portion gerbstoffsaures Kali nieder, aber der größere Theil des Niederschlags ist aus der Auflösung durch das Salz bloſs verdrängt. Kochsalz schlägt den Gerbstoff nur durch Verdrängen aus dem Auflösungsmittel nieder. Verschiedene kohlensaure Salze schlagen den Gerbstoff nieder, wenn sie damit vermischt oder digerirt werden. Dieſs geschieht gleichwohl meistens durch ihre Zersetzung, wobei sie wie Hydrate wirken.

Der Gerbstoff fällt die Auflösungen von Stärke, von Pflanzeneiweifs, von Pflanzenleim. Er fällt Eiweifs, Thierleim, und verbindet sich mit einem groſsen Theil von animalischen Stoffen, wie z. B. mit dem Gewebe der Haut, mit dem Zellgewebe, der Muskelfaser, den Membranen und allen Arten von Aponeurosen, welche ihn nach und nach aus seiner Auflösung aufnehmen, worin nachher nur die mit dem Gerbstoff vermischt gewesenen Stoffe zurückbleiben.

Die Verwandtschaften des Gerbstoffs als Säure sind sehr schwach; die in den Metallsalzen erzeugten Niederschläge hängen theils von ihrer Unauflöslichkeit, theils von der Eigenschaft des Gerbstoffes, sich sowohl mit der Säure als mit der Base zu verbinden, ab, indem dabei die saure Verbindung aufgelöst bleibt, während sich die mit der Base niederschlägt. Seine Sättigungscapacität ist geringe; nach der Zusammensetzung des neutralen Bleisalzes berechnet, ist sie 3,729. Bei einer Analyse, die ich mit dem Gerbstoff der Galläpfel durch Verbrennung von gerbstoffsaurem Bleioxyd von bekanntem Gerbstoffgehalt anstellte, fand ich den Gerbstoff zusammengesetzt aus:

Digitized by Google

bare Transport einer voluminösen Waare vermieden werden könnte. Es ist indessen noch nicht ausgemacht, ob nicht durch Einwirkung der Luft bei der Extract-Bereitung der so gewonnene Gerbstoff Eigenschaften bekomme, die auf die Beschaffenheit der damit gegerbten Häute einen nachtheiligen Einfluſs haben. Der Gerbstoff wird auch in der Heilkunde als ein kräftig stärkendes und zusammenziehendes Mittel gebraucht.

Von eisenschwärzenden Gerbstoffarten werden im Uebrigen sehr viele in den Künsten angewendet, wie z. B. von *Rhus coriaria*, Sumach genannt, von *Arbutus Uva ursi*, von Vogelkirschen-, Erlen- und Birken-Rinde; wobei sie in den meisten Fällen vollkommen so wie der Eichen-Gerbstoff wirken; aber in wiefern zwischen ihren chemischen Eigenschaften im Uebrigen Verschiedenheiten statt finden, ist noch nicht untersucht worden.

β) Gerbstoff, welcher die Eisenoxydsalze grün färbt.

Gerbstoff aus Chinarinde. Fast das ganze Geschlecht Cinchona enthält einen eigenen Gerbstoff, verbunden mit einem Theil der darin befindlichen vegetabilischen Salzbasen, welchem Gerbstoff die Infusion der Chinarinde die Eigenschaft verdankt, Auflösungen von Leim und von weinsaurem Antimonoxydkali zu fällen und die Auflösung der Eisenoxydsalze grün zu färben.

Dieser Gerbstoff kann auf mehrfache Weise gewonnen werden: *a)* Man digerirt zerstoſsene Chinarinde mit Wasser, welches 1 bis 2 Procent freie Säure enthält, bei $+60°$. Die Säure vereinigt sich mit dem Chinin und Cinchonin, der Gerbstoff wird frei und löst sich mit diesen Salzen in der Flüssigkeit auf, die man abfiltrirt. Mit kohlensaurem Kali vermischt, giebt sie einen weiſsen Niederschlag, welcher aus basisch gerbstoffsaurem Chinin und Cinchonin besteht, die man abfiltrirt und auswäscht. Der Niederschlag wird allmählich roth und zuletzt rothbraun. Diese Farben-Veränderung ist von einer Sauerstoff-Absorbtion aus der Luft begleitet, und es geht dabei ein Theil des Gerbstoffs in Absatz über. Der ausgewaschene

Digitized by Google

Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure übergossen, worin er sich auflöst, mit Hinterlassung einer rothen, flockigen Masse, die eine Verbindung der Säure mit dem Absatz des Gerbstoffs ist. Aus der filtrirten Auflösung wird der Gerbstoff durch Bleiessig gefällt *), der Niederschlag gewaschen und darauf durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

Noch vollständiger erhält man den Gerbstoff der China, wenn die saure Infusion mit im Ueberschufs zugesetztem Talkerdehydrat gekocht wird, wodurch der Gerbstoff und die Basen niederfallen. Man löst darauf den ausgewaschenen Niederschlag in Essigsäure auf, filtrirt die unauflösliche, rothe Substanz ab, schlägt mit Bleiessig nieder, und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff.

Die so erhaltene Gerbstoff-Auflösung wird filtrirt und im luftleeren Raum über kohlensaurem Kali abgedampft. Die Auflösung ist gelblich, und giebt nach dem Eintrocknen eine dunkelgelbe, durchsichtige, harte Masse, die sich in der Luft nicht verändert und Gerbstoff ist, verunreinigt durch etwas Absatz, der bei nochmaliger Auflösung in einer geringeren Menge Wassers fast ganz unaufgelöst bleibt.

Der China-Gerbstoff hat, in so reinem Zustand, als er auf diese Weise erhalten werden konnte, eine hellgelbe Farbe, löst sich leicht, ohne Rückstand und mit blafsgelber Farbe, in Wasser auf, schmeckt rein zusammenziehend, ohne die geringste Spur von Bitterkeit, und ist in Alkohol und in Aether auflöslich. Die Auflösung in Aether ist fast farblos und hinterläfst nach dem Verdunsten den Gerbstoff, wahrscheinlich in seinem höchsten Grad von Reinheit, durchsichtig und von schwach gelblicher Farbe zurück.

Die Auflösung dieses Gerbstoffs in Wasser absorbirt

*) Die gefällte Flüssigkeit, mit Schwefelwasserstoff behandelt und filtrirt, ist eine farblose Auflösung von essigsaurem Chinin und Cinchonin, aus welcher diese Basen dann mit Vortheil gewonnen werden können.

Digitized by Google

aus der Luft leicht Sauerstoff, wird dunkler und nach und nach rothbraun. Nach dem Eintrocknen, durch Abdampfen in der Wärme, unter Zutritt der Luft, hinterläfst sie ein rothbraunes, hartes Extract, wovon ein grofser Theil in Gestalt von Absatz unaufgelöst bleibt, wenn es von Neuem mit Wasser übergossen wird. Das Unaufgelöste ist eine Verbindung von Gerbstoff mit Absatz, und bildet eine dunkelrothe Substanz, welche Chinaroth genannt worden ist. Es löst sich in geringer Menge mit blafsgelber Farbe in kaltem, in gröfserer Menge in kochendheifsem Wasser auf. Diese Auflösung fällt schwach die Leimauflösung und weinsaures Antimonoxydkali, und färbt die Auflösung der Eisenoxydsalze grün, zum Beweis dafs es Gerbstoff enthält, der sich vermittelst einer stärkeren Säure abscheiden läfst, indem sich dann die Säure mit dem Absatz verbindet. Nach einigen wiederholten Auflösungen und Abdampfungen, verwandelt sich der Gerbstoff ganz und gar in diese rothe, schwer auflösliche Verbindung. Dieser Gerbstoff-Absatz wird von concentrirter Essigsäure mit rother Farbe aufgelöst, durch Wasser aber daraus niedergeschlagen. Auch in Alkohol ist er etwas auflöslich. Von Alkali wird er leicht zu einer dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst, die in offner Luft noch dunkler wird. — Dieselbe Substanz wird auch erhalten, wenn man das bei der Reinigung des Gerbstoffs erhaltene Schwefelblei mit verdünntem kaustischen Ammoniak auszieht. In der Chinarinde selbst bleibt, nach dem Ausziehen mit Wasser, eine nicht unbedeutende Menge Absatz zurück, gebildet durch den Einfluss der Luft beim Trocknen der frischen Rinde, der sich durch kaustisches Ammoniak ausziehen läfst.

Der China-Gerbstoff bildet mit Säuren Verbindungen, die sich, wie der Gerbstoff der Galläpfel, aus concentrirten Auflösungen niederschlagen lassen; aber diese Verbindungen sind weit leichter auflöslich, als die des letzteren, so dafs man vermittelst Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure aus einem gewöhnlichen Decoct oder einer Infusion von China den Gerbstoff nicht niederschlagen

Digitized by Google

kann. Sie sind noch nicht weiter untersucht worden. Auch zu Salzbasen hat dieser Gerbstoff eine grofse Verwandtschaft. Er bildet mit Kali in einem gewissen Verhältnisse eine schwerauflösliche Verbindung, die sich beim Vermischen einer concentrirten Gerbstoff-Auflösung mit etwas kohlensaurem Kali niederschlägt, aber nach kurzer Zeit roth wird. Alle Verbindungen dieses Gerbstoffs mit Salzbasen nehmen Sauerstoff auf und werden viel schneller roth, als der freie Gerbstoff, und wird dieser mit kaustischem Kali im Ueberschufs digerirt, so ist er bald so gänzlich zerstört, dafs er, nach der Sättigung des Alkali's mit einer Säure, nicht mehr die Leimauflösung fällt.

Zu den alkalischen und eigentlichen Erden, so wie zu den Metalloxyden, verhält er sich wie der Gerbstoff der Galläpfel, mit dem Unterschiede, dafs er die Eisenoxydsalze nicht schwärzt (was jedoch mit einigen Chinarinden statt findet). Er fällt weinsaures Antimonoxydkali stark und mit graugelber Farbe.

Zu den vegetabilischen Salzbasen hat er grofse Verwandtschaft und fällt ihre neutralen Salze, besonders die essigsauren; aber dieser Niederschlag ist bei weitem nicht so schwerlöslich, wie der mit dem Galläpfel-Gerbstoff, und löst sich deshalb bei Zusatz von viel Wasser auf. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist ein grofser Theil von den Salzbasen der Chinarinde mit diesem Gerbstoff verbunden, wodurch sich leicht erklären läfst, warum sie sich nur so schwierig mit Wasser ausziehen lassen, was doch nicht der Fall sein dürfte, wenn sie nur an Chinasäure gebunden wären. — Ich erwähnte bei diesen Salzbasen, dafs sie, nach den Erfahrungen, die wir zu haben glauben, den eigentlich wirksamen Bestandtheil der Chinarinde ausmachen; dessen ungeachtet scheint es keineswegs unwahrscheinlich zu sein, dafs der Gerbstoff der China sehr bedeutend an dieser Wirkung Theil habe, und es ist wahrscheinlich, dafs z. B. gerbstoffsaures Chinin wirksamer befunden werden könnte, als schwefelsaures oder essigsaures Chinin. Die Veranlassung zu dieser Vermuthung nehme ich aus der wohlbewährten Erfahrung

Digitized by Google

ab, dafs Chinarinde, deren Infusion wohl von Galläpfelinfusion gefällt wird, und die also diese vegetabilischen Salzbasen enthält, die aber nicht die Leimauflösung und weinsaures Antimonoxydkali fällt, und folglich nicht diesen Gerbstoff enthält, gegen intermittirende Fieber ganz unwirksam ist. Auch ist es in Schweden Gesetz, dafs jede neu ankommende Chinarinde mit Galläpfelinfusion, schwefelsaurem Eisenoxyd, Leimauflösung und weinsaurem Antimonoxydkali geprüft werden soll, und eine, mehr als 16jährige Erfahrung hat erwiesen, dafs die kräftigste Chinarinde diejenige ist, welche am stärksten die Leimauflösung und das Antimonsalz fällt, d. h. diejenige, welche die gröfste Menge Gerbstoff enthält.

Der China-Gerbstoff verhält sich zu Stärke, Pflanzeneiweifs, Pflanzenleim, Eiweifs, Thierleim u. a., wie der Galläpfel-Gerbstoff. Seine Auflösung läfst sich ohne Niederschlag mit Gerbstoff aus Galläpfeln vermischen und zu trocknen zu einem durchsichtigen Extract zusammen. Seine Sättigungscapacität und Zusammensetzung sind nicht untersucht.

Er wird nur in der Medicin angewendet, wo er einen wesentlichen Bestandtheil des Chinaextracts ausmacht, welches eine zur Extractdicke abgedampfte warme Infusion von Chinarinde ist.

Catechu wird ein Extract genannt, welches in Ostindien von *Mimosa Catechu* bereitet wird, und unter diesem Namen oder als *Terra japonica* in den Handel kommt. Es wird in grofsen, schwarzbraunen Stücken zu uns gebracht, und hat auf frischem Bruch und als Pulver eine rothbraune Farbe. Es besteht hauptsächlich aus Gerbstoff, gemengt mit dessen Absatz. Den Gerbstoff daraus erhält man am besten auf folgende Art rein:

Das Catechu wird mit Wasser ausgezogen, die Auflösung filtrirt und das Unaufgelöste ausgepreſst, worauf man die klare Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure vermischt, die einen geringen Niederschlag bewirkt, den man abfiltrirt. Hierauf setzt man concentrirte Schwefelsäure zu, bis sich ein Niederschlag bildet, und fährt damit

mit so lange fort, als sich dieser noch vermehrt. Derselbe wird abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure von gleichem Säuregehalt, wie die durchgelaufene Flüssigkeit, ausgewaschen, worauf man den Niederschlag auf Löschpapier bringt und auspreſst. Alsdann löst man ihn in kochendem Wasser auf und läſst erkalten. Dabei schlägt sich eine Verbindung von Schwefelsäure mit Absatzmaterie nieder, die man abfiltrirt, worauf man die rothgelbe Auflösung mit feingeriebenem kohlensauren Bleioxyd in kleinen Antheilen so lange vermischt, als noch Aufbrausen entsteht; man läſst dann noch einen geringen Ueberschuſs davon darin, rührt sie damit um, bis daſs eine herausgenommene Probe eine saure Auflösung von Chlorbaryum nicht mehr fällt. Hierauf filtrirt man. Die durchgehende Flüssigkeit ist schwach gelblich oder fast farblos, und giebt, nach dem Abdampfen im luftleeren Raum, eine gelbe, durchsichtige, zusammenhängende, nicht gesprungene Masse, die sich wieder leicht und ohne Rückstand in Wasser auflöst. Sie ist der reine Gerbstoff.

Er schmeckt rein zusammenziehend und verhält sich im Ganzen wie die schon abgehandelten Gerbstoffarten; bei der Destillation backt er in einen Klumpen zusammen, raucht wie der Galläpfel-Gerbstoff, giebt eine ungefärbte Flüssigkeit und ein gelbes, brenzliches Oel. Die scharf brenzlich schmeckende Flüssigkeit fällt die Eisenoxydsalze mit grüngrauer Farbe, und wird von kaustischem Kali braun, ohne daſs sich bemerkbar der Geruch nach Ammoniak entwickelt.

Wird eine, besonders etwas verdünnte Auflösung davon der Luft ausgesetzt, so wird sie nach und nach an der Oberfläche roth, was sich allmählich nach unten fortsetzt, und zuletzt wird die Flüssigkeit, innerhalb weniger als 12 Stunden, durch und durch dunkelroth. Auch das Bleioxyd, womit die Schwefelsäure abgeschieden wurde, wird an der Luft durch den aufgenommenen Gerbstoff roth. Wird die Auflösung in offener Luft abgedampft, so giebt sie eine durchsichtige, gesprungene, dunkelrothe Substanz, die sich nicht mehr vollständig in Wasser auflöst. Das

Digitized by Google

Unaufgelöste ist von gleicher Natur mit dem, was im Catechu unaufgelöst zurückläfst. Wird das so erhaltene Extract mit Aether digerirt, so löst dieser einen rothgelben Gerbstoff auf, der nach der Verdunstung des Aethers durchsichtig und dunkelgelb zurückbleibt.

Dieser Gerbstoff verbindet sich mit Säuren, gibt aber eben so leicht auflösliche Verbindungen, wie der der Chinarinde, und erfordert daher zur Ausfällung einen grofsen Ueberschufs von Säure.

Auch mit Salzbasen verbindet er sich, bildet aber mit Kali keine unauflösliche Verbindung, sondern gleicht gerade neutralisirt, nach dem Eintrocknen ein dunkelbraunes, gesprungenes, durchscheinendes Extract, welches in Wasser auflöslich ist und bei Zusatz einer Säure die Leimauflösung fällt. Von überschüssigem Alkali wird er in der Digestion zersetzt. Zu den alkalischen Erden verhält er sich wie der Galläpfelgerbstoff, eben so auch zu den Erden und Metalloxyden, aber mit dem Unterschiede, dafs sich seine neutralen Verbindungen mehr und schneller in der Luft verändern, als die vom Galläpfelgerbstoff, und die basischen zersetzen sich fast schneller, als sie trocknen können. Versucht man, diesen Gerbstoff mit essigsaurem Bleioxyd oder Kupferoxyd auszufällen und ihn dann mittelst Schwefelwasserstoffgas abzuscheiden, so erhält man eine, wie Seifenwasser schäumende Auflösung, die beim Fällen als Schaum überläuft, und sich nachher nur mit der gröfsten Schwierigkeit von dem gebildeten Schwefelmetall abfiltriren läfst. Eisenoxydsalze werden von diesem Gerbstoff mit graugrüner Farbe gefällt. Weinsaures Antimonoxydkali wird davon nicht gefällt.

Das Catechu wird hauptsächlich in der Medicin gebraucht.

Kino oder Gummi Kino ist ein gerbstoffhaltiges Extract, welches von der auf Jamaica wachsenden *Coccoloba uvifera* bereitet wird. Es kommt in rothbraunen, harten Stücken, die sich leicht zu einem dunkelrothen Pulver zerreiben lassen, zu uns. Mit warmen Händen angefafst, erweicht es, und in Wasser, zumal in lauem,

Digitized by Google

öst es sich mit rother Farbe auf. Es bleibt dabei ein gerbstoffhaltiger Absatz unaufgelöst zurück. Um aus dem Kinogummi den Gerbstoff einigermafsen rein zu erhalten, schlägt man seine Auflösung mit Schwefelsäure nieder, wodurch ein blafsrother Niederschlag entsteht, den man abfiltrirt, und so lange mit kaltem Wasser wäscht, als das ablaufende noch sauer schmeckt, worauf man ihn in kochendheifsem Wasser auflöst. Nach dem Erkalten hat er eine Portion einer Verbindung von Schwefelsäure mit Absatzsubstanz abgesetzt, die man abfiltrirt. Der hellrothen Auflösung, welche nun die Verbindung des Kino-Gerbstoffs mit Schwefelsäure enthält, wird nach und nach Barytwasser zugesetzt, bis dafs die Flüssigkeit eine saure Auflösung von Chlorbaryum nicht mehr fällt, worauf man sie filtrirt und im luftleeren Raum abdampft. Hierbei erhält man eine rothe, durchsichtige, gesprungene Substanz, die von kaltem Wasser schwierig, leichter von kochendem Wasser aufgenommen wird. In Alkohol ist sie auflöslich, aber wenig oder gar nicht in Aether. Die Auflösung dieses Gerbstoffs in Wasser schmeckt rein zusammenziehend. In offener Luft abgedampft, wird er einem grofsen Theile nach in Wasser unauflöslich, und mehrere Tage für sich stehen gelassen, wird die Auflösung von einer hellrothen Substanz durch und durch getrübt.

Versucht man, schwefelsauren Kino-Gerbstoff durch Bleioxyd zu zersetzen, so bekommt man eine schwarzbraune, halbklare Flüssigkeit, die rein adstringirend schmeckt, und beim Abdampfen im luftleeren Raum eine schwarze, fast metallglänzende Materie hinterläfst, die in kaltem Wasser unauflöslich ist und beim Verbrennen Bleioxyd zurückläfst. Auch wenn man diesen Gerbstoff mit essigsaurem Bleioxyd oder Kupferoxyd fällt, bekommt man durch Schwefelwasserstoffgas eine schwarze Flüssigkeit, die zum Klarwerden sehr lange Zeit bedarf, und auch dann noch so dunkelbraun ist, dafs sie fast schwarz erscheint. Die nach dem Eintrocknen zurückbleibende Substanz ist in kaltem Wasser unauflöslich und hinterläfst eine metallhaltige Asche.

Digitized by Google

Der Kino-Gerbstoff wird von den Säuren leicht gefällt, und die Verbindung damit ist in kaltem Wasser wenig auflöslich. Dagegen aber wird er nicht von kohlensaurem Kali und nicht von weinsaurem Antimonoxydkali gefällt.

Er wird hauptsächlich als inneres Mittel in der Heilkunde angewendet.

Gerbstoff aus Tannen und Fichten. Wenn die innere frische Rinde der Tannen oder Fichten mit Wasser ausgezogen und dieses dann mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wird, so erhält man eine Gerbstoff-Verbindung, aus der ersterer vermittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann. Es entsteht dadurch eine farblose Flüssigkeit, die, nach dem Abdampfen im luftleeren Raume einen schwach gelblichen, durchsichtigen Gerbstoff giebt, der in seinem Verhalten ganz dem aus der Chinarinde gleich kommt, mit dem Unterschiede, daſs er weinsaures Antimonoxydkali nicht fällt. Er färbt die Eisenoxydsalze grün, wiewohl die frische Infusion zuerst einen schwarzblauen Niederschlag, und darauf eine schöne dunkelgrüne Flüssigkeit giebt. In der Luft wird er dunkelbraun, und bildet einen braunen, in Wasser unauflöslichen, gerbstoffhaltigen Absatz.

Dieser Gerbstoff wird mitunter zur Bereitung von schlechteren Lederarten benutzt.

C. Narcotische und giftige Extracte.

Verschiedene Pflanzen bringen bei Menschen und Thieren, wenn sie von diesen genossen werden, eigenthümliche, sehr heftige Wirkungen hervor, die, je nach der ungleichen Dosis, in Hitze, Schwindel, Raserei, Convulsionen, oder auch in Gefühllosigkeit und Schlaf bestehen; und in noch gröſserer Menge genossen, bewirken sie den Tod. Diese Wirkungen bezeichnet man mit dem gemeinschaftlichen Namen narcotische. Die Anzahl der narcotischen Pflanzen ist sehr groſs; die gewöhnlicheren sind: *Aconitum, Atropa Belladonna, Sium latifolium, Aethusa officinalis, Conium maculatum, Cicuta virosa,*

Digitized by Google

Hyoscyamus niger, Nicotiana Tabacum, Datura Stramonium, Digitalis purpurea, Lactuca virosa etc. Man stellte sich vor, dafs die ziemlich ähnlichen medicinischen Wirkungen bei diesen Pflanzen auch einen, denselben gemeinschaftlichen Bestandtheil, als Ursache dieser Wirkungen, voraussetzten, und nannte denselben *Principium narcoticum.* Man versuchte gleichwohl vergebens, einen solchen Stoff isolirt darzustellen. Als die vegetabilischen Salzbasen entdeckt wurden, und man mit Sicherheit fand, dafs sie die Ursache der giftigen Wirkungen der Krähenaugen, der falschen Angustura u. s. w. seien, so fing man an, auch in jenen Pflanzen solche Salzbasen aufzusuchen; aber bis jetzt ist es nicht geglückt, weder solche Salzbasen, noch irgend einen bestimmt charakterisirten Stoff zu finden, welcher diese Wirkungen verursacht, und die Extracte von narcotischen Pflanzen haben in sofern mit den schon abgehandelten Aehnlichkeit, als die Luft ihre Wirksamkeit zerstört, während sich eine mit dem Absatz der Extracte gleichartige Materie darin erzeugt. Zugesetztes überschüssiges Alkali beschleunigt diese Zerstörung noch mehr.

Extracte von solchen Pflanzen, die in der Heilkunde angewendet werden, sind von *Aconitum Napellus, Atropa Belladonna, Conium maculatum, Helleborus niger, Hyoscyamus niger, Nicotiana Tabacum, Datura Stramonium, Strychnos Nux vomica,* und bisweilen auch von *Digitalis purpurea.* Hierzu kann man noch fügen das Upasgift, merkwürdig darum, weil es in Ostindien zur Vergiftung der Pfeile gebraucht wird. Was die Extracte von Aconitum, Conium, Helleborus, Hyoscyamus und Stramonium betrifft, so weifs man in chemischer Hinsicht nichts Merkwürdiges davon.

Im Belladonna-Extract hat man einen eigenen Stoff zu finden geglaubt, welcher seinen wirksamen Bestandtheil ausmachen soll. Diesen Stoff erhält man, nach Runge, auf folgende Art: Man vermischt schwefelsaure Talkerde mit einer, zur vollständigen Ausfällung der Talkerde unzureichenden Quantität kaustischen Kali's; mit

Digitized by Google

diesem Gemische vermischt man eine concentrirte In-
sion von Belladonna-Wurzel oder -Blättern, dampft d
Gemenge bei gelinder Wärme zur Trockne ab und z
reibt die trockne Masse zu Pulver. Dieses kocht man
mit Alkohol von 0,817, und filtrirt diesen kochend
ab. Die Auflösung ist gelb und hinterläfst beim fr
ligen Verdampfen eine krystallisirte Substanz, die
leicht in Wasser auflöst und schwach alkalisch reag
soll. Eine charakteristische Eigenschaft der Bellad
ist, dafs sie Erweiterung der Pupille bewirkt; wird
Infusion davon in ein Auge getropft, so entsteht in
sem Auge Erweiterung der Pupille. Diese Wirkung b
sitzt jene krystallisirte Substanz, und verliert sie nicht b
Zusatz einer Säure. Man hat daher Grund, diese S
stanz für den narcotisch wirksamen Bestandtheil der B
ladonna zu halten. Runge hält sie für eine Salzbasis, hat
sie aber im Uebrigen nicht weiter beschrieben. Man sieht
aus seinen Versuchen, dafs sie, wie die extractiven Stoffe,
zerstört wird, wenn man die Infusion oder die Auflösung
des Extracts mit kaustischem Kali, oder selbst mit Kalk-
erdehydrat im Ueberschufs zu vermischen versucht. Wird
die Infusion von Belladonna mit essigsaurem Bleioxyd
ausgefällt, so bleibt der wirksame Bestandtheil, nebst dem
im Ueberschufs zugesetzten Bleisalz, in der Auflösung.

Ich erwähnte schon (pag. 292.), dafs man in der Di-
gitalis die Gegenwart einer Salzbasis vermuthe, und dafs
im Taback ein eigenthümlicher, flüchtiger Stoff, das Ni-
cotian (pag. 507.), der wirksame Bestandtheil sei: da aber
auch das Extract von Tabacksblättern narcotische Wir-
kungen besitzt, so scheint entweder dieser flüchtige Stoff
nicht der einzige wirksame darin zu sein, oder er wird
im Extract von anderen Stoffen, die seine Verflüchtigung
verhindern, zurückgehalten.

Upasgift (Woorara), ist von Pelletier u. Caven-
tou untersucht worden. Es ist ein Extract, welches aus
einem, auf Borneo wachsenden Baume, *Strychnos Upas*,
oder, nach Leschenault, *Strychnos Tieute*, bereitet wird.
Es ist hart und rothbraun, aber an dünnen Kanten roth-

Digitized by Google

gelb durchscheinend, und schmeckt, ohne alle Schärfe, äufserst bitter. In Wasser löst es sich, mit Zurücklassung eines ziegelrothen Absatzes, auf. Die Auflösung ist gelb und bildet beim Abdampfen noch mehr von dem ziegelrothen Absatz. Von Alkohol wird es vollständiger, als von Wasser, aufgelöst, aber von Aether wird es wenig, und von Oelen gar nicht aufgenommen. Es enthält, aufser igasursaurem Strychnin, zwei extractive Stoffe, von denen der eine bei Behandlung mit concentrirten Säuren, vorzüglich Salpetersäure, grün, und der andere roth wird. — Der erstere derselben, welchen Pelletier und Caventou Strychnochromin nennen, wird bei Zusatz einer anderen Salzbasis mit Strychnin gefällt und nebst diesem von Säuren aufgelöst. Hiervon hat das so gewonnene Strychnin die Eigenschaft, von concentrirter Salpetersäure grün zu werden. Das Extract hat zu Kohle grofse Verwandtschaft, und wird vom Strychninsalze, so wie aus der Auflösung von Upas, abgeschieden, wenn sie mit gut gebrannter Knochenkohle digerirt werden. Von concentrirter Salpetersäure wird es gesättigt grün, aber diese Farbe verschwindet sowohl durch Verdünnung, als durch Zusatz von Alkali und einem desoxydirenden Salze, wie z. B. Zinnchlorür. Von Schwefelsäure wird es weniger stark grün, und noch weniger von Essigsäure. Chlorwasserstoffsäure verändert seine Farbe nicht. Sein unauflöslicher Absatz enthält ebenfalls einen Antheil von diesem Stoffe und wird von Salpetersäure grün. Pelletier und Caventou scheinen anzunehmen, dafs der Absatz selbst (das oxydirte Extract) eben die grüngefärbte Substanz sei, was wahrscheinlich nicht richtig ist. Von Alkali wird es mit dunkler Farbe aufgelöst. Alkohol löst dasselbe auf und setzt es beim Erkalten in Schuppen ab, die sich nicht in Aether auflösen. Kurz, es hat diejenigen Charaktere, welche anzeigen, dafs es von der Absatzmaterie der Extracte im Allgemeinen enthalte. — Der durch Salpetersäure grün gefärbt werdende Stoff, oder wenigstens ein damit sehr analoger, findet sich auch in *Strychnos Pseudochina*, *Brucea antidysenterica* u. a. — Der

Digitized by Google

andere Extractivstoff bleibt in der Flüssigkeit zurück, nachdem das Strychnin durch Talkerde, und der vorhergehende durch Kohlenpulver ausgefällt worden sind. Er hat noch nicht vollkommen rein erhalten werden können. Seine Auflösung ist gelb; abgedampft, hinterläfst sie eine gelbe, extractartige Substanz, auflöslich sowohl in Alkohol, als in Wasser. Aus seiner Auflösung wird er weder durch essigsaures Bleioxyd, noch durch Digestion mit thierischer Kohle gefällt. Mit Salpetersäure wird er roth, und bei Zusatz von schweflichter Säure oder von Zinnchlorür verschwindet die rothe Farbe wieder. Diese Substanz ist es, welche dem aus Krähenaugen oder aus Ignatiusbohnen bereiteten Strychnin die Eigenschaft ertheilt, durch Salpetersäure roth zu werden (p. 262.), und dieser Extractivstoff kommt folglich auch in diesen Strychnosarten vor. Dafs man das Strychnin aus dem Upas leichter als aus den letztgenannten rein bekommt, beruht darauf, dafs der grünwerdende Stoff zum Strychnin gröfsere Verwandtschaft hat und sich damit niederschlägt, während der rothwerdende in der Flüssigkeit bleibt. Ersterer kann, wenn man das Strychnin dann mit einer Säure sättigt, vermittelst Kohle weggenommen werden, was mit letzterem nicht ausführbar ist.

Das Upasgift bringt alle Wirkungen hervor, welche den Strychninsalzen eigenthümlich sind. Seine beiden extractiven Stoffe haben keinen Theil daran und sind ganz unschädlich. Die Eingebornen auf Borneo und den benachbarten Inseln vergiften ihre Pfeil-Spitzen damit, die gewöhnlich aus spitzen Knochenstücken bestehen, indem sie dieselben mit einer concentrirten Auflösung von Upas überstreichen. Die geringste Verwundung damit tödtet mit den Symptomen des Starrkrampfes oft innerhalb $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde.

Skelett der Pflanzen.

Unter Skelett der Pflanzen verstehe ich die Verwebung von festen und in den meisten Auflösungsmitteln vollkommen unauflöslichen Stoffen, welche einer jeden ganzen

Digitized by Google

Pflanze sowohl, als auch einem jeden einzelnen Theile derselben seine bestimmte Gestalt geben, und welche Stoffe bei den Pflanzen dieselben Verrichtungen vollziehen, wie die Knochen und die Haut bei den Thieren; sie dienen aber dabei auch als Wände für die Art von Gefäfsen, welche die in den Pflanzen enthaltenen Flüssigkeiten führen, von welchen Gefäfsen unsere Kenntnisse bis jetzt, aller Bemühungen ungeachtet, sehr unvollständig sind.

Im Allgemeinen kann das Pflanzenskelett als aus den drei Geweben: Mark, Holz und Rinde, bestehend betrachtet werden. Dafs diese bei sehr vielen Pflanzen unter sich analog seien, ist gewifs höchst wahrscheinlich, aber auf der anderen Seite sind sie bei demselben Individuum in seinen ungleichen Theilen verschieden, welche Verschiedenheiten aber noch nicht der Gegenstand von Untersuchungen oder Vergleichungen gewesen sind. Was ich hierüber zu sagen habe, ist also sehr wenig und unvollständig.

A. Mark.

In der Axe einer jeden Pflanze, eines jeden Baumes oder Astes läuft ein eigenes Gewebe, das Mark genannt. Es ist bisweilen von sehr geringem Durchmesser, bisweilen aber macht es einen grofsen Theil vom Diameter des Durchschnittes aus, wie z. B. beim Hollunder und der Sonnenblume. Es ist bei diesen weifs, locker, etwas elastisch, leicht und voller Zellen, so dafs es sich zu einem sehr geringen Theil seines ersten Volums zusammendrükken läfst. Gewöhnlich schwimmt es auf Alkohol. John giebt an, dafs es bei der Destillation Ammoniak gebe, Link dagegen erhielt kein Ammoniak daraus. In der Lichtflamme entzündet es sich und brennt mit Flamme, aber herausgenommen glimmt es blofs und verlischt bald. Schwefelsäure schwärzt dasselbe und löst es auf; mit Wasser giebt die Auflösung einen schwarzen Niederschlag. Von Salpetersäure wird es zersetzt, aufgelöst und in Oxalsäure, ohne Spuren von Korksäure, umgewandelt. Kaustisches und kohlensaures Alkali lösen dasselbe nicht auf.

Digitized by Google

Auch ist es in Alkohol, Aether und flüchtigen, so wie fetten Oelen, unauflöslich.

Das Hollundermark wird wegen seiner grofsen Leichtigkeit sehr oft zu elektrischen Spielereien und Elektrometerkugeln angewendet.

B. Holz. Pflanzenfaser.

Zwischen dem Mark und der Rinde bestehen die Pflanzen aus einem porösen Gewebe, in welchem ein gröfser Theil ihrer Säfte von der Wurzel aus nach den Verzweigungen der Pflanze oder des Baumes geführt werden. Bei den Bäumen nennt man dasselbe **Holz**, und bei der weniger festen Pflanzen **vegetabilischen Faserstoff**, **Pflanzenfaser**. Sie setzt sich von dem Stamm durch die Aeste bis in die Blattstiele und die Blätter, und durch den Blüthenstiel bis in die Befruchtungswerkzeuge, und nach deren Abfallen bis selbst in die Frucht fort. Welche Verschiedenheiten sie bei dem Uebergang von dem einen zu dem anderen Theil haben könne, ist nicht bekannt, und ich mufs mich hier auf die Beschreibung des bis jetzt Untersuchten beschränken.

Das, was von einer Pflanze oder einem Theile derselben zurückbleibt, nachdem man die auflöslichen Materien durch Aether, Alkohol, Wasser, verdünnte Säuren und verdünntes kaustisches Alkali ausgezogen hat, heifst man für Holz oder Pflanzenfaser.

a) Das eigentlich sogenannte **Holz** macht das Skelett der Stämme, Aeste und Zweige bei den Bäumen und Sträuchern aus. Es ist bei denselben sehr verschieden in Textur, Farbe, Härte, specifischem Gewicht u. a., und je nach diesen Ungleichheiten vermuthlich auch von ungleicher Zusammensetzung. Seine Textur ist immer porös, weil es longitudinale Gefäfse einschliefst, in deren Richtung es sich gewöhnlich leicht spalten läfst. In seinen Poren enthält es in frischem Zustand Säfte mit darin aufgelösten Materien; beim Trocknen des Holzes geht das Wasser weg, mit Zurücklassung des Aufgelösten, dadurch zieht sich das Holz in der Breite beim Trocknen zusammen,

Digitized by Google

robei es nicht selten der Länge nach springt, behält aber abei seine Länge. Man giebt an, dafs in dem trocknen Holz unserer gewöhnlichen Bäume 96 Proc. Holz und Proc. auflösliche, durch die angeführten Auflösungsmittel ausziehbare Stoffe enthalten seien. Dieſs ist jedoch nach den verschiedenen Jahreszeiten, in welchen der Baum gefällt wurde, verschieden, wie wir schon früher (p. 196.) gesehen haben. Von diesen zurückbleibenden Stoffen scheint auch die ungleiche Farbe der verschiedenen Holzarten im Allgemeinen herzurühren, indem sich dabei Farbstoff der Pflanze in dem Holze mit einer chemischen Affinität befestigt, gleichwie wir dieſs beim Färben von Leinen künstlich nachmachen. Nach dem Austrocknen in der Wärme ist das Holz ein Nichtleiter der Elektricität, verliert aber diese Eigenschaft wieder, wenn es der Luft ausgesetzt wird, indem es aus derselben Feuchtigkeit absorbirt, wozu sowohl die Porosität, als auch die im Holze zurückgebliebenen zerfliefslichen Substanzen beitragen; durch Ueberziehen des trocknen Holzes mit Firnifs wird diesem vorgebeugt. Es ist eine bekannte Sache, dafs Holz auf Wasser schwimmt; aber dessen ungeachtet ist das specifische Gewicht des Holzes gröfser, als das des Wassers, was man leicht dadurch findet, dafs ein im luft leeren Raum in Wasser gebrachtes Stück Holz sogleich untersinkt. Die Ursache der scheinbar gröfseren Leichtigkeit des Holzes liegt in der grofsen Zahl seiner mit Luft gefüllten Poren, aus welchen die Luft nur erst nach sehr langer Zeit vom Wasser verdrängt wird. Das spec. Gewicht des luftfreien Holzes ist zwischen 1,46, dem Gewichte des Tannen- und Ahorn-Holzes, und 1,53, dem Gewichte des Eichen- und Buchen-Holzes.

Das Verhalten des Holzes im Feuer ist so allgemein bekannt, dafs darüber nichts weiter zu bemerken ist, und die Verbrennung und Verbrennungs-Producte der Pflanzenstoffe werden aufserdem noch weiter unten besonders abgehandelt. — Durch gemeinschaftliche Einwirkung der Luft, des Wassers und des Lichts, wird das Holz nach und nach zerstört. Es wird zuerst hellgrau, und dann fan-

Digitized by Google

gen einzelne Theile an, durch den Regen von der Ob
fläche abgelöst zu werden, was man am besten bei alt
mit Oelfarbe theilweise überstrichenem Holze sieht, w
die bloſsen Stellen allmählich abgefressen werden und a
fallen, und die bestrichenen bleiben. Ist das Holz si
nicht so gestellt, daſs sich das frische von dem verwe
trennt, so verwandelt es sich nach und nach in eine brau
Masse, die bei der geringsten Berührung in ein grob
Pulver zerfällt. Dabei wird Sauerstoffgas aufgesogen u
Kohlensäuregas entwickelt; diese Veränderung geht al
auch ohne Zutritt von Sauerstoff und Licht, z. B. in d
Stamme sehr alter Bäume, vorzüglich der Eichen, vor sic
Ist der freie Zutritt der Luft verhindert, so wird das g
faulte nicht braun, sondern weiſs oder grau. Aus diese
Verwesungsproducten zieht Wasser neugebildete, darin
auflösliche Stoffe aus, die aber noch keiner Untersuchung
unterworfen worden sind. Ein anderer Zerstörungspro-
zeſs, welchen das Holz bisweilen erleidet, und welcher
trockne Fäulniſs genannt wird, besteht darin, daſs gehaue-
nes Holz, selbst an einem trockenen, luftigen Verwah-
rungsort, sich zersetzt und spröde und untauglich wird
In England hat man Beispiele an neugebauten Schiffen
gehabt, die innerhalb einiger Jahre auf diese Art durch
Fäulniſs zerstört wurden. Dieser Zerstörungsprocefs ist
hinsichtlich seiner Ursache noch nicht richtig gekannt, und
einmal angefangen, breitet er sich über daneben liegen-
des frisches Holz wie durch eine Ansteckung weiter aus
Unter Wasser widersteht das Holz der Zeit, wovon die
Pfähle bei Wassergebäuden und die aus dem Grunde von
Torfmooren aufgenommenen Baumstämme, die darin wahr-
scheinlich schon vor Anfang unserer Geschichte gelegen
haben, unumstöſsliche Beweise geben. Durch Anstreichen
mit der in Schweden zu diesem Endzweck gebräuchlichen
rothen Farbe (Eisenoxyd) gut verwahrt, haben wir Bei-
spiele von hölzernen Häusern, die noch nach 300 Jahren
bewohnt werden, und die ägyptischen Mumienkasten, wo-
von einige mit Sicherheit über 3000 Jahre alt geschätzt
werden können, geben uns Beispiele, daſs das Holz, in

Digitized by Google

ckner Luft und vor Regen geschützt, noch nach einer langen Zeit sich erhalten, und so ziemlich gut seinen sammenhang behalten kann.

Von Chlor wird das Holz gebleicht und wird schneeeifs, aber nicht aufgelöst. Von concentrirter Schwefelure wird es in der Kälte in Gummi, und durch Verünnen und Kochen mit Wasser in Traubenzucker umewandelt, wie schon p. 347. angeführt worden ist. Wird in Gemenge von concentrirter Schwefelsäure mit Holz, 1 Form von Sägespähnen, erhitzt, so entwickelt sich chweflichtsaures Gas, die Masse wird schwarz und geteht zu einem Magma, welches nach dem Vermischen nit Wasser, nach Hatchett's Bestimmung, 0,438 seines Gewichts kohlige, schwierig verbrennbare Substanz unaufgelöst zurückläfst. Concentrirte Salpetersäure färbt das Holz gelb, und zerstört nach einiger Zeit seinen Zusammenhang, so dafs es sich in eine pulverige Masse zertheilt, die sich zuletzt auflöst und Oxalsäure giebt. Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure verändert das Holz, die Säure färbt sich zuerst roth, dann braun, und das Holz wird schwarz, ohne aber weder in der Säure noch in reinem Wasser auflöslich zu sein; nach dem Trocknen brennt es noch mit Flamme. Verdünnte kaustische Alkalien wirken wenig auf Holz; werden aber Sägespähne mit einer sehr concentrirten Auflösung von gleichen Theilen Kalihydrat zusammengeschmolzen und erhitzt, bis die ganze Masse zu einer Flüssigkeit geworden ist, wobei brenzlich riechendes Wasser mit Aufblähen weggeht, so erhält man nach dem Erkalten eine braunschwarze Auflösung, welche Essigsäure enthält, und woraus Säuren eine Substanz niederschlagen, die zunächst mit dem Dammerdeextract, oder mit der aus Rufs in Alkali auflöslichen Materie übereinstimmt. Auf diese Art löst sich das Holz fast ohne Rückstand auf. Geschieht das Zusammenschmelzen ohne Zutritt der Luft, z. B. in einer Retorte, so wird die Masse gelb, und bildet mit ausgekochtem Wasser eine gelbe Auflösung, welche in der Luft Sauerstoff absorbirt und braun wird.

Digitized by Google

Die Zusammensetzung des Holzes ist von Gay-Lussac und Thénard untersucht worden, sie haben sich zu nur mit zweien, einander sehr ähnlichen Holzarten, nämlich dem Buchen- und Eichenholze, beschäftigt, weshalb auch die analytischen Resultate sehr ähnlich ausfielen. Sie fanden in 100 Th., bei +100° getrockneten Holzes:

	Eichenholz.	Buchenholz.
Kohlenstoff	52,53	51,45
Wasserstoff	5,69	5,82
Sauerstoff	41,78	42,73.

Hieraus ein Resultat hinsichtlich der Anzahl von einfachen Atomen ziehen zu wollen, ist um so weniger zulässlich, da es wahrscheinlich ist, dafs die Holzmasse, welche aus mehreren ungleichen Gefäfsen besteht, mehrere ungleich zusammengesetzte, mit einander verwebte Holzarten enthalten könne.

Die Anwendung des Holzes ist allgemein bekannt. Die Zukunft wird lehren, ob sich daraus auch Zucker und Gummi mit Vortheil werden bereiten lassen. Autenrieth gab vor einigen Jahren an, dafs fein zertheilte, mit ganz wenig Mehl zusammenhängend gemachte und zu Kuchen geformte Sägespähne sich mit Vortheil als Futter für Schweine anwenden liefsen, die er auch wirklich damit gemästet haben will. Die Richtigkeit dieser für die Landwirthschaft nicht unwichtigen Angabe ist noch nicht bestätigt worden. In diesem Falle sollte man vermuthen, dafs die Verdauungsorgane des Thieres die Zusammensetzung des Holzes auf eine gleiche Art veränderten, wie sie durch Einwirkung von Schwefelsäure hervorgebracht wird.

b) Pflanzenfaser; sie entspricht bei den Kräutern dem Holze bei den Bäumen und Sträuchern. Sie ist theils spröde, so dafs sie sich abbrechen läfst, theils zähe, so dafs sie, ohne abzubrechen, Falten bildet, wenn man sie zu brechen versucht, und theils in allen Richtungen biegsam, und wird dann bei den Kräutern Faser, und bei den Bäumen Bast genannt. Sowohl die Faser als der Bast gehö-

Digitized by Google

en gleichwohl mehr der Rinde als dem Holze an, und machen die dem Holze zunächst liegenden Theile der Rinde aus; so befindet sich die Faser beim Flachs, Hanf, der Brennessel, bei Phormium tenax, Eupatorium cannabinum u. a., in dem inneren, dem Splinte der Bäume entsprechenden Theil der Rinde; bei der Baumwolle macht sie dagegen eine Umhüllung der Saamen aus, wodurch ihre Verbreitung durch die Luft befördert wird.

Die Faser von Flachs und Hanf wird von der Rinde und der spröden Pflanzenfaser auf die Art getrennt, daſs die reife Pflanze entweder sehr hart getrocknet wird, so daſs alle weichen Theile erhärten und sich zerreiben lassen, was gewöhnlich zwischen gefurchten Walzen oder durch Schlagen geschieht, wobei jene von der Faser abfallen, oder daſs man sie auf einen feuchten Rasen oder unter Wasser legt, bis sie eine Art von Fäulniſs erlitten hat, welche den Zusammenhang der Rinde und der spröden Faser zerstört, worauf sie getrocknet und auf die erwähnte Art zermalmt wird. Nach dem Faulen hat sich eine, durch die Zerstörung gebildete Substanz an die Faser befestigt und ihr eine graugelbe Farbe ertheilt, welche sie nicht anders als durch abwechselnde Behandlung mit Lauge und den unmittelbaren Einfluſs des Sonnenlichts, oder durch Eintauchen in Chlorwasser, oder eine Auflösung eines chlorichtsauren Salzes verliert, während dagegen die ohne Faulen gewonnene Faser schon durch bloſses Bleichen weiſs wird.

Die Baumwollenfaser ist in der Pflanze selbst weiſs. Sie ist dreikantig, und davon leitet man die scharfe Beschaffenheit derselben ab, welche bewirkt, daſs man sich z. B. während des Schnupfens nicht gern eines baumwollenen Tuches bedient, daſs man Baumwolle nicht als Charpie zu chirurgischem Behuf brauchen kann u. s. w.

In chemischer Hinsicht betrachtet, verhalten sich diese Faser-Substanzen, so viel man darüber weiſs, zu Chlor, Säuren und Alkalien, gerade so, wie vom Holze erwähnt wurde.

Ihre Anwendung zu Geweben ist älter als die Ge-

Digitized by Google

schichte; die ägyptischen Mumien sind in Binden von Leinen eingewickelt, welches indessen, nach einer Existenz von 30 Jahrhunderten, ganz spröde geworden ist, und die nordischen Völkerschaften, welche das südliche Europa überschwemmten, trugen, von ihrem ersten Zusammentreffen mit den Römern an, leinene Kleider.

Von einer etwas veränderten Faser wird das Papier bereitet. Man läfst Leinen oder Baumwolle, mit Feuchtigkeit durchtränkt, in Haufen liegen, bis Fäulnifs eintreten anfängt, und zerrührt dann das Ganze durch eine eigene Maschinerie zu einem Brei, welcher auf ein ausgespanntes Gewebe von Metalldrath genommen wird, wo er sein Wasser abfliefsen läfst, worauf die Fasern der zurückgebliebenen Masse beim Trocknen zusammenhaften, was man noch mehr durch starkes Pressen befördert. Zur Bereitung eines Papieres, worauf man schreiben kann, ohne dafs es durchschlägt, ist es erforderlich, dafs die Porosität zerstört werde, was dadurch bewirkt wird, dafs man es mit einer gemischten Auflösung von Leim und Alaun benetzt, wodurch das Papier nach dem Trocknen für Flüssigkeiten undurchdringlich wird. — Die Kunst Papier zu verfertigen ist arabischen Ursprungs. Schon im Jahre 704 war den Arabern die Verfertigung von Baumwollenpapier bekannt. In der letzten Hälfte des 13. Jahrhunderts wurde die Bereitung des Papiers aus Leinen bekannt, und zwischen 1760—70 zeigte Schäfer, dafs man aus Heu, Stroh, Sägspähnen und Blättern Papier machen könne; und später hat man gelernt, dasselbe auch aus Tannen- und Fichtennadeln, und anderen ähnlichen Substanzen zu machen.

c) Fasersubstanz der reifen Früchte, wie der Aepfel, Birnen, Citronen, Pomeranzen u. a., der saftigen Wurzeln, wie der Kartoffel, Runkelrüben, gelben Rüben u. a., welche nach Auspressung des Saftes und Behandlung des Ausgepreften mit den zuvor erwähnten Auflösungsmitteln zurückbleibt, gehört ebenfalls zu dem vegetabilischen Faserstoff, ist aber bis jetzt noch nicht untersucht worden. Bei den Aepfeln beträgt er, mit Ausnahme

nahme der Schaale und des Kerngehäuses, keine 4 Proc. vom Gewicht der Aepfel. Einhof fand, dafs Kartoffeln, aus denen man alle in Wasser auflöslichen, oder durch Reiben mechanisch ablösbaren Theile abgeschieden hatte, einen Faserstoff zurücklassen, der viele Charaktere der Stärke besitzt. Er bildet durchscheinende, zähe Fasern, die zu einer weifsgrauen, gesprungenen, harten Masse eintrocknen, die durch anhaltendes Kochen in Wasser zuerst zu einem durchscheinenden Klumpen erweicht, und zuletzt einen ebenfalls durchscheinenden Kleister bildet. In ungekochtem Zustand mit Wasser angerührt, wird er schnell sauer und ist nach zwei Tagen in Essig verwandelt. Vauquelin hält diese Substanz für ein inniges Gemenge von Stärke und Pflanzenfaser. Das isländische Moos, durch Kochen von der Stärke befreit, hinterläfst ebenfalls ein Skelett, welches, aufser seiner Auflöslichkeit in kochendem Wasser oder in kochenden verdünnten Säuren, noch viele andere Eigenschaften der Stärke hat; aber durch Kochen wird es in eine weiche, halb schleimige Materie verwandelt, welche durch Digestion mit basisch essigsaurem Bleioxyd oder mit Galläpfelinfusion erhärtet, indem sie im ersteren Falle Bleioxyd, und in letzterem Gerbstoff aufnimmt.

Proust fand in der Gerste *(Hordeum vulgare)* eine Substanz, die sich mit der Stärke ausscheidet, und die, nach der Auflösung dieser letzteren in mit etwas Säure versetztem Wasser, als ein gelbliches, sägespähnartiges Pulver zurückbleibt, das bei der Destillation kein Ammoniak gab, mit Salpetersäure aber Oxalsäure, Essigsäure und eine Spur von bitterem Stoff bildete. Er nannte dieselbe Hordein, und gab an, dasselbe werde beim Keimen der Gerste in Stärke umgewandelt.

d) Fungin (Schwammskelett). Unter diesem Namen hat Braconnot die nach Auspressung und Behandlung der Schwämme mit Wasser, Alkohol und verdünnten Alkalien zurückbleibende Substanz beschrieben. Es ist weifs oder weifsgelb, faserig, in feuchtem Zustand weich, wenig elastisch und von fadem Geschmack.

Digitized by Google

In trocknem Zustand brennt es, ohne zu schmelzen oder sich aufzublähen, mit ziemlich lebhafter Flamme, mit dem Geruch nach gebranntem Brod und Zurücklassung einer weifsen Asche. Bei der trocknen Destillation giebt es 0,303 einer, Ammoniak und Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit, 0,21 eines dicken braunen Oels und 0,263 Kohle, nach, deren Verbrennung 0,079 Asche, phosphorsauren Kalk enthaltend, zurückbleiben. In Wasser aufgeweicht und in der Luft gelassen, wird es weicher und fault, anfangs mit fadem, hernach mit faulem thierischen Geruch. Das Wasser reagirt weder sauer noch alkalisch, enthält etwas Schwefelwasserstoff und giebt mit Essigsäure einen schleimigen Niederschlag. Von Schwefelsäure wird das Fungin verkohlt. Salpetersäure löst dasselbe mit Gasentwickelung auf; es wird erst gelb, erweicht dann, schwillt auf und verwandelt sich in bitteren Stoff, Gerbstoff, Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure verwandelt es sich in eine gallertartige, sich auflösende, und durch Alkali wieder fällbare Substanz. Eine concentrirte Auflösung von kaustischem Kali löst dasselbe im Kochen langsam zu einer seifenähnlichen, durch Säuren in Flocken fällbaren Masse auf. In feuchtem Zustand nimmt das Fungin aus der Galläpfeltinctur Gerbstoff auf und färbt sich braungrau.

C. Rinde.

Sie bildet die äufserste Bedeckung der Pflanzen. Sie besteht, gleich wie die Haut der Thiere, aus einem Oberhäutchen (Epidermis) und einer lebenden Rinden-Substanz, welche bei den kleineren Stämmen und Aesten eine grüne, mit Säften erfüllte Masse bildet, die oft Stoffe von grofser Wichtigkeit zu medicinischem und ökonomischem Behufe enthält. Beim Wachsen des Stammes bilden sich Oberhaut und saftige Rinde nicht in gleichem Verhältnifs, sondern die äufsere Schicht der ersteren berstet und stirbt ab, und bleibt dann als eine an Dicke beständig zunehmende Bekleidung, voller unregelmäfsiger Längenrisse, sitzen. Auf diese Art bildet sie z. B. bei dem Korkbaum

Quercus Suber) den allgemein angewandten Kork. Als Gegenstand chemischer Untersuchung haben wir demnach sie zu betrachten *a)* die lebende Rinde, *b)* die todte Rinde und Kork, und *c)* das alle Theile der Pflanzen umgebende Oberhäutchen.

a) Die lebende Rinde, wie das Holz mit Aether, Alkohol, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien behandelt, läfst eine in diesen Reagentien unauflösliche Substanz zurück, die man gewöhnlich für Pflanzenfaser und für analog mit dem Holz zu halten pflegt, was gleichwohl nicht der Fall ist. Die eigene Masse der Rinde hat ihre, von denen des Holzes bestimmt unterschiedenen Charaktere. Ihr Aussehen, Zusammenhang, die Art zu brennen u. s. w., sind alle anders, wie beim Holze, und zeigen verschiedene Zusammensetzung und anders beschaffene chemische Eigenschaften an; bis jetzt ist sie indessen noch nicht der Gegenstand einer zur Erforschung ihrer Natur besonders angestellten Untersuchung gewesen.

b) Die todte Rinde scheint nichts Anderes, als dieselbe Substanz zu sein, die aber durch natürliche Prozesse, durch den Einfluſs des Regens, der Luft und des Lichts von den auflöslichen Stoffen befreit ist, und deren zu äuſserst gelegene Theile zugleich selbst durch den Einfluſs derselben Prozesse etwas verändert worden sind.

Sie ist ebenfalls noch nicht weiter untersucht worden, ausgenommen in Gestalt von derjenigen Art, welche als Kork bekannt ist, der indessen in vielen seiner Charaktere so wesentlich von der todten Rinde unserer gewöhnlichen Bäume abweicht, daſs man mit Unrecht von den bekannten chemischen Eigenschaften des Korkes auf die von jener schlieſsen würde.

Der Kork ist eine elastische Masse von bekannten äuſseren Eigenschaften und einer zelligen Textur, der in seinen Zwischenräumen noch einige fremde Stoffe enthält, die sich durch Auflösungsmittel aus geraspeltem Kork ausziehen lassen. Mit dem ganzen glückt dieſs nur auf der Oberfläche. Nach Chevreul's Versuchen bleiben vom Korke, nach der Behandlung mit Auflösungsmitteln, nur

Digitized by Google

0,7 in letzteren unauflösliche Substanz zurück, die er Suberin nennt. Dasselbe hat noch unverändert das Ansehen des Korkes, ist leicht entzündlich, brennt unter Aufblähen mit klarer, leuchtender Flamme, und hinterläfst eine lockere Kohle. Bei der Destillation giebt es Wasser, zuerst ein farbloses und darauf ein gelbes Oel, welche beide, so wie das Wasser, sauer sind; ferner ein braunes Oel, etwas Ammoniak, eine krystallinische fette, in kaustischer Lauge unauflösliche Substanz, brennbare Gase und eine poröse Kohle, $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Korks betragend. Der Kork wird von Schwefelsäure geschwärzt. Mit Salpetersäure liefert er merkwürdige Producte, und darunter eine eigene Säure, deren Bereitung und Eigenschaften weiter unten beschrieben werden. Chevreul erhielt durch Einwirkung der Salpetersäure auf Kork folgende Produkte:

	In gew. Zustand.	Mit Wasser gewaschen	
Weifser unauflöslicher Faserstoff	0,18	0,90	1,0
Harz	14,72	17,50	19,0
Oxalsäure	16,00	10,60	7,6
Korksäure	14,40	19,6	22,4

Was hier an 100 fehlt, ist eine gelbe, bittere, in der Mutterlauge aufgelöste Substanz, so wie Kohlensäuregas und Wasser, die auf Kosten der Säure aus den Bestandtheilen des Korks gebildet wurden.

Chevreul führt an, dafs er aus der Rinde *(le tissu de l'epiderme)* von Birken-, Kirschen- und Pflaumen-Bäumen mittelst Salpetersäure eine um so gröfsere Menge Korksäure erhalten habe, je reiner die Rinde gewesen wäre, woraus also zu folgen scheint, dafs wenigstens die noch junge, nicht zersprungene Rinden-Substanz mit dem Korke eine ähnliche Zusammensetzung habe. Zuvor mit Wasser und Alkohol behandelte junge Birkenrinde gab unauflösliche holzartige Substanz 0,8, Harz 13,6, Korksäure 26,6, und das Uebrige war eine zähe, bittere, gefärbte Substanz, die keine Oxalsäure enthielt. Indessen

unterscheidet sich die Substanz der jungen Birkenrinde, nach John, darin vom Kork, dafs sie im Kochen von kaustischem Kali mit brauner Farbe aufgelöst und daraus durch Säuren in gelben, beim Trocknen braun werdenden Flocken gefällt wird. Diese lösen sich etwas in kochendem Alkohol auf, woraus sie sich beim Erkalten gröfstentheils wieder niederschlagen.

c) Das Oberhäutchen *(Epidermis)* umgiebt äufserlich die Rinde, bekleidet die Blätter und ihre Stiele, und endlich die Frucht selbst. Man erhält es am leichtesten in seiner Reinheit von fleischigen Früchten oder Wurzeln, von denen es sich ganz ablösen läfst, wie z. B. von gekochten Kartoffeln. Es ist für Luft und Wasser ganz undurchdringlich, und schützt dadurch die Pflanzen vor dem Einflusse einer Menge fremder Stoffe, mit denen sie in Berührung kommen können. Diese Oberhäutchen sind, nach Ausziehung der darin enthaltenen auflöslichen Stoffe, wie z. B. des Farbstoffs in den Schaalen der rothen Weintrauben, in den gewöhnlichen Auflösungsmitteln unauflöslich; sie sind durchsichtig und oft wie eine thierische Haut gleichförmig und zusammenhängend. Bisweilen sind sie weich und biegsam, mit Flüssigkeiten erfüllt, bisweilen trocken und elastisch, wie die Hülsen, womit trockene Saamen, wie z. B. die Getreidearten, umgeben sind; bisweilen sind sie hart, fest und unbiegsam, wie z. B. die Schaalen der Nüsse und der Kerne der Steinfrüchte; aber welche chemische Eigenschaften diese Schaalen haben, ob sie denen des Holzes oder Korks, oder keinen von beiden ähnlich sind, ob sie unter sich eine analoge Zusammensetzung haben oder nicht, ist bis jetzt noch gar nicht untersucht.

Das Oberhäutchen der Gräser bietet, nach Humphry Davy's Untersuchungen, die Eigenheit dar, dafs es eine grofse Menge Kieselerde enthält, die darin abgesetzt ist, und sich oft vermittelst des Microscops als ein glänzendes, glasartiges Netzwerk entdecken läfst, wodurch die Rinde jene Rauheit und Schärfe bekommt, dafs z. B. das gewöhnliche spanische Rohr *(Calamus Rotang)* nicht selten

Digitized by Google

am Stahl Funken giebt, und daſs sich der Schachtelhalm *(Equisetum hyemale)* zum Schleifen von Holzarbeiten benutzen läſst. Davy fand in der äuſseren Rinde von dickem spanischen Rohr *(Chamaerops excelsa)* 90 Proc. Kieselerde, in der des Bambusrohres 71,4 Proc., in der vom gewöhnlichen dünnen spanischen Rohr 48,1 Proc. und in den Halmen unserer gewöhnlichen Getreidearten ungefähr 5 Procent.

Digitized by Google

Synoptische Tabelle
über
die Atomgewichte der einfachen Körper.

Name.	Formel.	O=100.	H=1.
Sauerstoff	O	100,000	16,026
Wasserstoff	H	6,2398	1,000
	H̶	12,4796	2,000
Stickstoff	N	88,518	14,186
	N̶	177,036	28,372
Schwefel	S	201,165	32,239
	S̶	402,330	64,478
Phosphor	P	196,155	31,436
	P̶	392,310	62,872
Chlor	Cl	221,325	35,470
	C̶l	442,650	70,940
Jod	J	768,781	123,206
	J̶	1537,562	246,412
Fluor	F	116,900	18,734
	F̶	233,800	37,469
Kohlenstoff	C	76,437	12,250
	C̶	152,875	24,500
Bor	B	135,983	21,793
	B̶	271,966	43,586
Kiesel	Si	277,478	44,469
Selen	Se	494,582	79,263
Arsenik	As	470,042	75,329
	A̶s	940,084	150,659
Chrom	Cr	351,819	56,383
	C̶r	703,638	112,766
Molybdän	Mo	598,525	95,920
Wolfram	W	1183,200	189,621

Digitized by Google

Name.	Formel.	O = 100.	H = 1.
Antimon	Sb	806,452	129,243
	$\cancel{S}$b	1612,904	258,486
Tellur	Te	806,452	129,243
Tantal	Ta	1153,715	184,896
	$\cancel{T}$a	2307,430	369,792
Titan	Ti	389,092	62,356
Gold	Au	1243,013	199,2[illegible]
	$\cancel{A}$u	2486,026	398,4[illegible]
Platin	Pt	1215,220	194,7[illegible]
Rhodium	R	750,680	120,3[illegible]
	$\cancel{R}$	1501,360	240,6[illegible]
Palladium	Pd	714,618	114,5[illegible]
Silber	Ag	1351,607	216,611
Quecksilber	Hg	1265,822	202,863
	$\cancel{H}$g	2531,645	405,725
Kupfer	Cu	395,695	63,415
	$\cancel{C}$u	791,390	126,829
Uran	U	2711,360	434,527
	$\cancel{U}$	5422,720	869,154
Wismuth	Bi	1330,376	213,208
	$\cancel{B}$i	2660,752	426,416
Zinn	Sn	735,294	117,839
Blei	Pb	1294,498	207,458
	$\cancel{P}$b	2588,996	414,917
Cadmium	Cd	696,767	111,665
Zink	Zn	403,226	64,621
Nickel	Ni	369,675	59,245
Kobalt	Co	368,991	59,135
	$\cancel{C}$o	737,982	118,270
Eisen	Fe	339,213	54,363
	$\cancel{F}$e	678,426	108,725
Mangan	Mn	355,787	57,019
	$\cancel{M}$n	711,575	114,038
Cerium	Ce	574,718	92,105
	$\cancel{C}$e	1149,436	184,210
Zirconium	Zr	420,238	67,348
	$\cancel{Z}$r	840,476	134,696
Yttrium	Y	401,840	64,395
Beryllium	Be	331,479	53,123

Be-

Digitized by Google

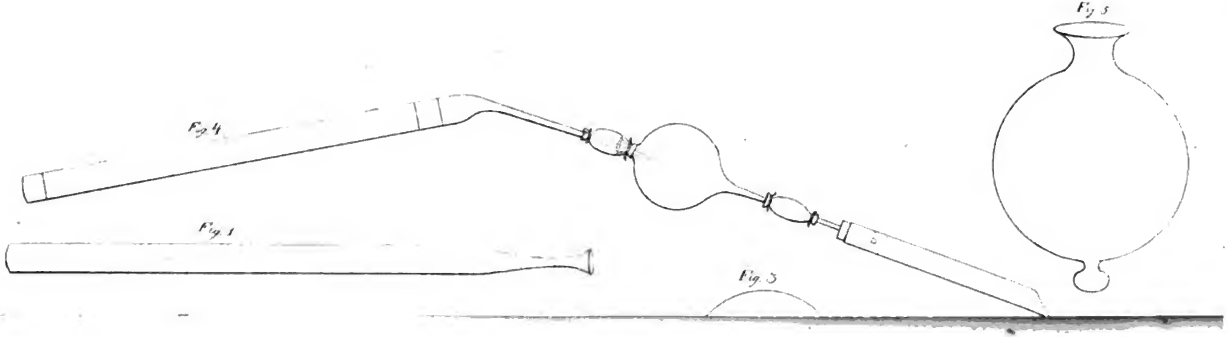
Name.	Formel.	O=100.	H=1.
Beryllium	Be	662,958	106,247
Aluminium	Al	171,167	27,431
	Al	342,334	54,863
Magnesium	Mg	158,353	25,378
Calcium	Ca	256,019	41,030
Strontium	Sr	547,285	87,709
Baryum	Ba	856,88	137,325
Lithium	L	127,757	20,474
Natrium	Na	290,897	46,620
	Na	581,794	93,239
Kalium	K	489,916	78,515 *).

*) Die Differenzen zwischen den Zahlen dieser Tabelle, welche die richtigeren sind, und den oben im Text angegebenen, sind in Folge der Berichtigung von Rechnungsfehlern entstanden.

Digitized by Google

Gedruckt bei A. W. Schade *in Berlin.*

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

OUNTWAY LIBRARY
HC 1WZE P

Digitized by Google